

Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxidsystem -
Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Jan Kunert

aus Berlin

Berichterstatter:

Mitberichterstatter:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. H. Vogel

Prof. Dr. K.-P. Dinse

Prof. Dr. M. Liauw

06.10.2003

17.11.2003

Darmstadt 2003

D17

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum 15.12.1998 - 06.10.2003 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die ausgezeichnete Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. K. P. Dinse für die freundliche Übernahme des Korreferats, sowie Herrn Prof. Dr. M. Liauw für die Übernahme der Mitberichterstattung.

Ganz besonders Susanne für die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Meinen Kollegen Dipl.-Ing. J. Ott und Dr.-Ing. M. Fehlings nicht nur für die schöne Zusammenarbeit sowie Dr.-Ing. A. Drochner für die überdurchschnittliche Hilfsbereitschaft sowie für die Durchsicht der Arbeit.

Meinen „Büro“-Kollegen Dipl.-Ing. A. Griebel und Dipl.-Ing. A. Zipp für die schöne Zeit, den gemeinsamen Spaß und Ihrer unerschrockenen Fähigkeit dies jeden Tag erneut unter Beweis zu stellen.

Allen Hauptvertiefungspraktikanten und Diplomanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit sowie für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

Ein großes Dankeschön geht an alle meine Freunde und Sabine für Motivation, Spaß und Unterstützung.

Ganz besonders meinen Eltern.

Abstract

Heterogen katalysierte Partialoxidationen an Mischoxiden erfordern multifunktionale Katalysatoren, die in der Lage sind, das organische Molekül und den für die Reaktion notwendigen Sauerstoff zu aktivieren. Stammt dieser aus dem Festkörper selbst, so muss der Katalysator zusätzlich die Eigenschaft haben, sich zu regenerieren. Das in dieser Arbeit untersuchte Mischoxidsystem für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure basiert auf den Übergangsmetallen Molybdän, Vanadium und Wolfram. In ist Abb. 1-1 schematisch die Problematik der konkurrierenden Selektivoxidation und der unselektiven Parallel- bzw. Folgereaktion zusammengefasst.

Diese komplexen Fähigkeiten des Katalysatorsystems galt es durch eine geeignete Präparationsstrategie gezielt zu modifizieren. Es konnte gezeigt werden, dass eine eindeutige Rückkopplung zwischen Katalysatorperformance und Präparationsparametern und Zwischenstufen besteht. Dies eröffnet eine systematische Weiterentwicklung der Präparationsstrategie und damit ein vertieftes Verständnis für die Wirkungsweise des aktiven Kontakts.

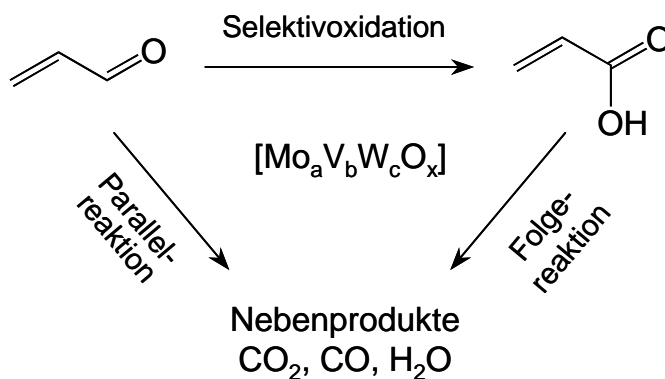


Abb. 1-1 Reaktionsschema der Oxidation von Acrolein. a,b,c,x: stöchiometrische Koeffizienten, z.B. $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Für die Entwicklung einer Präparationsstrategie wurde der Grundgedanke eines rationalen Katalysatordesigns aufgegriffen. Es wurden sowohl strukturelle/morphologische Untersuchungsmethoden (z. B. XRD, REM, EDX, TG/DTA, DRIFTS, etc.) als auch

kinetische (u. a. TG/DTA-MS, Mikroreaktor für transiente Messungen) für die Erfassung der einzelnen Präparationsschritte eingesetzt. Abschließend wurden die präparierten Mischoxide bzgl. ihrer katalytischen Eigenschaften mittels TP-Experimenten untersucht. Für die notwendigen Untersuchungen wurde u. a. eine Sprühtrocknungsapparatur konzipiert und gebaut, eine TG/DTA-Analytik für die Durchführung von transienten Experimenten angepasst und optimiert sowie eine bestehende Apparatur zur Durchführung von transienten Methoden weiterentwickelt.

Die Präparationsstrategie

Die erarbeitete Präparationsstrategie erlaubt eine Diskriminierung oder Separation der untersuchten Präparationsparameter bzw. diese reproduzierbar herauszuarbeiten und deren Einfluss aufzuzeigen. Es wurde die Möglichkeit geschaffen, gewünschte Festkörpereigenschaften kontrolliert in einem engen Parameterbereich zu variieren. Dies eröffnet einen Weg zum Verständnis über die Entstehung von aktiven/selektiven Strukturen während der Präparation. Die gesamten Untersuchungen wurden hierbei in dem Kontext zweier möglicher Präparationsvarianten gegenübergestellt, nämlich dem Einsatz der Sprühtrocknung und der Kristallisation. Die Trocknungsart bestimmt maßgeblich die Morphologie und Phasenzusammensetzung der Mischoxide. Amorphe Strukturanteile werden durch Sprühtrocknung geprägt und kristalline durch Kristallisation. Die Auswirkung auf die spätere katalytische Performance des Oxidsystems sollte herausgearbeitet werden. Ferner wird der Einfluss der Kalzinierungsbedingungen auf den frisch kalzinierten Katalysator aufgezeigt.

Um dem Anspruch einer Einflusseparierung gerecht zu werden, wurde jeweils über eine iterative Vorgehensweise ein Präparationsparameter variiert während die restlichen konstant gehalten wurden. Folgende Parameter wurden im Detail untersucht:

1. Trocknungsmethode der Metallsalzlösung durch Sprühtrocknung vs. Kristallisation
2. Molybdän/Vanadium-Verhältnis ohne Wolfram
3. Molybdän/Vanadium-Verhältnis mit unterschiedlichen Wolfram-Anteilen
4. pH-Wert der Metallsalzlösung
5. Kalzinierungsbedingungen.

Als Ergebnis konnte ein komplexes Wechselspiel der einzelnen Parametervariationen festgestellt werden, was klare Aussagen zu einem Parametereinfluss nur unter genau definierten Randbedingungen der anderen Größen zulässt. Dennoch lassen sich zumindest innerhalb einer Parametervariation die gefundenen Tendenzen folgendermaßen zusammenfassen:

- 1) Sprühtrocknung führt bevorzugt zu metastabilen, fehlgeordneten und amorphen Festkörpern, die eine bessere katalytische Performance aufweisen als kristallisierte Proben. Die thermische Stabilität der metastabilen Phasen wird durch die Sprühtrocknung erhöht.
- 2) Die beste katalytische Performance zeigt die Mo/V-Variation um ein Verhältnis von $\text{Mo/V} = 3:1$. Die Vorteile der Sprühtrocknung gegenüber der Kristallisation sind nach dem Einfahrvorgang nicht mehr präsent. Die Proben werden bei fortschreitender Reaktionsdauer durch thermische Zersetzung der aktiven/selektiven Strukturanteile deaktiviert.
- 3) Eine Wolframdotierung zu einem konstanten Mo/V-Verhältnis bewirkt, dass der erläuterte Einfluss der Sprühtrocknung sowohl nach der Kalzinierung als auch nach dem Einfahrvorgang erhalten bleibt. Der Zusatz von W bewirkt ebenfalls eine thermische Stabilisierung der metastabilen Strukturanteile. Dieser Effekt wird durch den Einfluss der Sprühtrocknung zusätzlich verstärkt. W-haltige und sprühgetrocknete Proben weisen eine ausreichende thermische Stabilität auf und werden im Gegensatz zu den W-freien weiter aktiviert. Eine W-Dotierung zwischen 4 und 8 Atomprozent bezogen auf den Gesamtmetallgehalt erweist sich aus reaktionstechnischer Sicht bei beiden Trocknungsmethoden als optimal. Die Dotierung mit Wolfram bewirkt außerdem eine signifikante Steigerung der Selektivität und des Umsatzes von Beginn der Reaktion an. Wolfram besitzt demzufolge aktivierende Eigenschaften bzgl. des Gasphasensauerstoffs und/oder des Acroleins. Seine Funktion lässt sich nicht auf die Rolle eines Strukturpromotors reduzieren.
- 4) Anhand der erzielten Reaktionsperformance weisen kristallisierte und sprühgetrocknete Proben ein entgegengesetztes Verhalten als Funktion des pH-

Wertes auf. Unter Berücksichtigung reaktionstechnischer Aspekte, erweist sich bei beiden Trocknungsmethoden ein *pH*-Wert zwischen 2 und 3 als optimal.

- 5) Untersuchungen hinsichtlich der Kalzinierungsbedingungen haben ergeben, dass sich Bedingungen, unter denen eine Autoreduktion stattfindet (Inertgas z. B. N₂) als optimal erweisen. Eine Temperatur von maximal 400 °C sollte nicht überschritten werden.

Die katalytische *Performance*

Die katalytische *Performance* der präparierten Mischoxidvariationen wurde anhand der reaktionstechnischen Kenngrößen bestehend aus Selektivität, Umsatz und Ausbeute evaluiert (vgl. Reaktionsschema in Abb. 1-1). Der Fokus lag auf dem Einfluss der Morphologie und des W-Anteils auf die Redoxeigenschaften und auf dem Einfahrverhalten der frisch kalzinierten Mischoxiddkatalysatoren sowie auf der Sauerstoffdynamik. In diesem Zusammenhang wurde eine integrale Auswertung der Produktantwortspektren bzgl. der Sauerstoffdynamik aufgezeigt. Aus TP-Reduktionsmessungen ist es möglich, den Sauerstoffabbau produktspezifisch (Acrylsäure, CO₂, CO, H₂O) zu quantifizieren. Dieses Ergebnis wurde dann in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bzw. Temperatur und des W-Anteils ausgewertet. Als Referenz dienten TP-Untersuchungen an den reinen Oxidsystemen MoO₃, V₂O₅ und WO₃. Auch hieraus wurde deutlich, dass dem Wolfram eine über die Strukturpromoterfunktion hinausreichende Rolle zugeschrieben werden muss.

Des Weiteren wurden zyklische TP-Experimente eingesetzt, um das Einfahrverhalten der Mischoxide unter Reduktions- und Reaktionsbedingungen zu erfassen.

Schließlich wurden durch Variation des W-Anteils die Grenzen herausgearbeitet, innerhalb denen das komplexe Mo/V/W-Metalloxidsystem vereinfacht werden kann, ohne charakteristische Katalysatoreigenschaften zu verlieren.

1	EINLEITUNG	1
1.1	Katalyse	1
1.2	Heterogen katalysierte Partialoxidation	4
2	MOTIVATION	8
2.1	Problemstellung und Ausgangssituation	8
2.2	Anknüpfungspunkt	10
2.2.1	Einfluss des Molybdän/Vanadium-Verhältnisses	10
2.2.2	Einfluss von Wolfram	11
2.2.3	Einfluss der Präparationsbedingungen	12
2.2.4	Aktive Strukturanteile des Katalysators	14
2.2.5	Einfluss von Wasserdampf	17
2.3	Zielsetzung und Problemumschreibung	18
3	APPARATUREN	22
3.1	Sprühtrocknung	22
3.1.1	Sprühtrocknung – Eine Übersicht	22
3.1.2	Versuchsaufbau der Sprühtrocknung	27
3.2	Die Kalzinierstation	31
3.3	Physikalische Festkörpercharakterisierung	33
3.3.1	BET	33
3.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	34
3.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	35

3.4	Der DRIFTS-Versuchsstand	36
3.4.1	Fließbild der DRIFTS-Anlage	36
3.4.2	Gasversorgung	38
3.4.3	DRIFTS-Messapparatur	38
3.4.4	DRIFTS-Reaktormesszelle	38
3.5	Der TG/DTA-MS-Versuchsstand	40
3.5.1	Fließbild der Anlage	41
3.5.2	Die Gasversorgung und das Sättigungssystem	43
3.5.3	Besonderheiten der TG/DTA-MS-Einheit	44
3.5.4	Notwendige Modifikationen an der TG-Station	45
3.5.4.1	Änderungen der Gasanschlüsse	46
3.5.4.2	Änderung des Ofenverschluss	49
3.5.4.3	Übertragung der Thermogramme	50
3.5.4.4	Übertragung des Temperatursignals an das MS-Interface	51
3.5.5	Verweilzeitverhalten der Thermowaage	53
3.5.5.1	Verweilzeitverhalten des gesamten Aufbaus (Messelektronikzelle und Ofen)	55
3.5.5.2	Verweilzeitverhalten des Reaktionsraums (Nur Ofen)	57
3.6	Reaktor für instationäre Messungen	59
3.6.1	Herstellung der Gasmischungen	60
3.6.2	Versuchsaufbau	62
3.6.3	Reaktor	65
3.6.4	Analytik	69
3.6.5	Online-Auswertung der MS-Daten	71
3.6.5.1	Kalibrierung	72
3.6.5.2	Online-Berechnung der Volumenanteile	75

4	DIE PRÄPARATIONSSTRATEGIE	78
4.1	Methoden der Festkörperreaktionspräparation	78
4.1.1	Vorgehensweise 1 (für XAS-Mesungen):	79
4.1.2	Vorgehensweise 2 (für strukturelle Untersuchungen)	80
4.2	Methode der Präparation über mechanische Mischung	80
4.3	Methoden der nasschemischen Präparationsroute	81
4.4	Entwicklung der Präparationsstrategie und Ergebnisse	87
4.4.1	Herstellung der Prekursorenlösung	88
4.4.1.1	Theoretischer Hintergrund zur Prekursorenlösung	88
4.4.1.2	Ergebnisse zu der Herstellung der Prekursorenlösung	90
4.4.2	Trocknung	92
4.4.2.1	Theoretischer Hintergrund der Trocknung	93
4.4.2.2	Ergebnisse der Trocknung	95
4.4.3	Kalzinierung	97
4.4.3.1	Theoretischer Hintergrund zur Kalzinierung	97
4.4.4	Einfahrtvorgänge des frischen Katalysators	102
4.4.5	Resümee der Mischoxidpräparation	102
4.5	Ergebnisse - Eigenschaften der Prekursoren	104
4.5.1	XRD-, REM-, TEM- und BET-Ergebnisse	105
4.5.1.1	Einfluss der Trocknungsbedingungen	106
4.5.1.2	Einfluss des Mo/V-Metallverhältnis	107
4.5.1.3	Einfluss der W-Dotierung auf ein konstantes Mo/V-Verhältnis	111
4.5.1.4	Einfluss des pH-Wertes	113
4.5.1.5	Zusammenfassung der physikalischen Prekursorencharakterisierung	117

4.5.2	Ergebnisse der TPZ-Experimente: TG/DTA-MS-Analytik	118
4.5.2.1	Einfluss der Trocknungsbedingungen	120
4.5.2.2	Einfluss des Mo/V-Metallverhältnis	126
4.5.2.3	Einfluss der W-Dotierung auf ein konstantes Mo/V-Verhältnis	134
4.5.2.4	Einfluss des pH-Wertes bei konstanter Stöchiometrie: $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$	139
4.5.2.5	Begründung des Temperaturprogramms der Kalzinierung	143
4.5.3	Potential der DRIFTS für die Prekursorencharakterisierung	147
4.5.4	Zusammenfassung: Charakterisierungsergebnisse der Prekursoren	154
4.6	Ergebnisse - Eigenschaften der frischen Mischoxide	156
4.6.1	XRD-, REM-, TEM- und BET-Ergebnisse	157
4.6.1.1	Einfluss der Trocknungsbedingungen	157
4.6.1.2	Einfluss des Mo/V-Metallverhältnis	159
4.6.1.3	Einfluss der W-Dotierung auf ein konstantes Mo/V-Verhältnis	164
4.6.1.4	Einfluss des pH-Wertes	168
4.6.2	Zusammenfassung: Charakterisierungsergebnisse der Mischoxide	173
5	INSTATIONÄRE MESSUNGEN	177
5.1	Transiente Untersuchungsmethoden	177
5.1.1	Anwendungsmöglichkeiten transienter Methoden	180
5.1.2	Temperatur Programmierte Methoden	181
5.1.2.1	TP-Desorption, TP-Zersetzung	181
5.1.2.2	TP-Reduktion	183
5.1.2.3	TP-Oxidation	184
5.1.2.4	TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion	184
5.1.3	Allgemeine Voraussetzung für transiente Untersuchungsmethoden	186
5.2	Thermische Analyse	187
5.2.1	Thermogravimetrie	188
5.2.2	Differenzthermoanalyse	189
5.2.3	Simultane Methoden – TG/DTA	190
5.2.3.1	Ergänzende Methoden – Evolved Gas Analysis (EGA)	191

6	MATHEMATISCHER HINTERGRUND ZUR AUSWERTUNG	192
6.1	Bilanzierungen	192
6.1.1	Bilanzierung der TP-Reduktion – Theorie und Herleitung	193
6.1.2	Bilanzierung der TP-Reaktion – Theorie und Herleitung	198
6.1.3	Elementbilanzen	201
6.2	Integrale Auswertung	206
7	KATALYTISCHE PERFORMANCE DER MISCHOXIDE	208
7.1	TP-Reduktion an der Mo/V-Variation	215
7.2	TP-Reduktion an der W-Anteilvariation	223
7.3	TP-Reduktion an der pH-Variation	229
7.4	Einfahrtvorgänge durch TP-Reduktion	233
7.5	TP-Experimente an reinen Oxiden und mechanischen Mischungen	240
7.5.1	TP-Reduktion und TP-Reaktion an MoO ₃ , V ₂ O ₅ und WO ₃	241
7.5.2	TP-Reduktion und TP-Reaktion an mechanischen Mischungen	245
7.5.3	Vergleich von TP-Reduktion und TP-Reaktion an nasschemisch präpariertem Mischoxid	249
7.5.4	Einfahrtvorgang TP-Reduktion vs. TP-Reaktion	252
7.6	Einfluss der Kalzinieratmosphäre auf die Katalysatorperformance	254
7.7	Untersuchung der Einfahrtvorgänge durch XRD-Messungen	257
7.8	Integrale Auswertung von TP-Reduktionen	261

8	ZUSAMMENFASSUNG	267
8.1	Mischoxidpräparation	268
8.2	Charakterisierungsergebnisse der Prekursoren	270
8.3	Charakterisierungsergebnisse der Mischoxide	272
8.4	Kalzinierungsbedingungen	275
8.5	Die katalytische <i>Performance</i>	275
9	ANHANG	277
9.1	Apparateparameter	277
9.1.1	Regelparameter für die Kalzinierstation	277
9.1.2	Datenübertragungsvorgänge mit der TG-Station	277
9.1.2.1	Datenübertragung der Thermogramme als ASCII-Satz	277
9.1.2.2	MS-Interface-Konfiguration zum Einlesen des TG-Temperatursignals	279
9.2	Interpolationsgleichungen	280
9.2.1	Die 2-Punktinterpolation	281
9.2.2	Die 3-Punktinterpolation	282
9.3	Das zur Verfügung stehende Probenarsenal	284
9.4	Abkürzungen und Symbole	290
9.5	Literatur	297

1 Einleitung

1.1 Katalyse

Nach wie vor stellt die Katalyse eine der Schlüsseltechnologien dar und wird als solche in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen. Dies wird anhand zweierlei Umstände deutlich:

Zunächst einmal hängt in den industrialisierten Staaten ein beträchtlicher Teil (ca. 20 % nach Schätzungen der North American Catalysis Society) des gesamtwirtschaftlichen Produktes direkt oder indirekt von katalytischen Prozessen ab. Eine überwältigende Anzahl alltäglicher Dinge basieren auf katalytischen Reaktionen. Hier seien als grober Querschnitt nur Grundchemikalien, Benzin, Kunststoffe, Kraftfahrzeuge, Computer, Medikamente oder Kosmetika aufgeführt, ohne auf Folge- oder veredelte Produkte einzugehen. Die meisten sind ohne Katalyse nicht oder nur schwer und in minderer Qualität zugänglich. Dementsprechend werden heutzutage ca. 90 % aller industriellen Prozesse katalytisch durchgeführt [Hed-1977]. Hierbei beträgt die Wertschöpfung in der chemischen Industrie 80 bis 90 % [Vdi-2000].

Der zweite Teilaspekt kann vielleicht mit Begriffen wie „Ökoeffizienz“ (ökonomisch sowie ökologisch) oder „Nachhaltigkeit“ am besten umschrieben werden. Denn die Katalyse als Schlüssel stofflicher Umwandlungen öffnet die Tür zu neuen Produktionsprozessen und zur Steuerung chemischer Reaktionen bzw. deren Optimierung. Begrenzte Ressourcen werden so geschont und die Kosten gesenkt. Die Aufgabe besteht darin, unter Einsatz von Energie und den gegebenen Rohstoffen, das gewünschte Produkt in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten. Die Thermodynamik trifft eine Aussage darüber, wie viel Energie mindestens nötig ist, um ein gewünschtes Produkt aus den vorhandenen Rohstoffen herzustellen. Wollte man zum Beispiel Ammoniak, eines der wichtigsten Grundchemikalien, ohne Katalysator, wie früher durchaus gebräuchlich, aus Luft, Wasser und Kohle über die Kalkstickstoff-Calciumcarbid-Route gewinnen, so erreichte man lediglich einen energetischen Wirkungsgrad von 17 % [Hed-1977]. Im Vergleich dazu

beträgt dieser beim heute mit Erdgas als Primärenergieträger gebräuchlichen, katalytischen Verfahren ca. 60 %. In diesem Zusammenhang können Katalysatoren neben der üblichen Definition, erstmals formuliert von Berzelius [Ber-1836] und genauer spezifiziert von Ostwald [Ost-1894] (er bekam u. a. dafür 1909 den Nobelpreis verliehen) als Energieübertragungsglieder angesehen werden, welche die in den Ausgangsstoffen aufgrund ihrer Zusammensetzung enthaltenen Energie selektiv in eine andere Form überführen. Ähnliches gilt für die Fähigkeit von Katalysatoren, die Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes bei mehreren stattfindenden Parallel- und Folgereaktionen bei möglichst hohem Umsatz zu steigern.

Aus dem angesprochenen Beispiel ist sofort die immense ökonomische und ökologische Bedeutung der Katalysatoren ersichtlich. Sie helfen den Energie- und Rohstoffverbrauch sowie die damit verbundenen Kosten auf dreierlei Arten zu optimieren:

- 1) Steigerung des energetischen Wirkungsgrades.
- 2) Reduzierung des energetischen Aufwandes bei Trennoperationen aufgrund von Selektivitätssteigerungen bezüglich des Produktes.
- 3) Als Folge ein schonender Umgang und optimale Ausnutzung von (knappen, dementsprechend teuren) Rohstoffressourcen durch Selektivitätssteigerung bei möglichst hohem Umsatz (hohe Ausbeute an Produkt).

Als dynamisches Forschungsfeld mit beträchtlicher Hebelwirkung in allen Wertschöpfungsketten bleibt die Katalyse somit auch künftig unverzichtbar.

Zudem kann die Katalysatorforschung auf eine lange und erfolgreiche Historie zurückblicken, z. B.:

- Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren (α -Eisen aus Fe_3O_4 , mit Al-, Ca-, Mg- oder Ca-Oxiden) - Nobel-Preis 1918.
- Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen (Zeolithe).
- Niederdruck-Ethylenpolymerisation (Ziegler-Natta-Katalysatoren, 1953).

Erste katalytische Reaktionen sind seit der Antike bekannt. Zu dieser Zeit war Katalyse ein allgegenwärtiges Phänomen, ohne jedoch den Reaktionsverlauf bzw. einen Namen für ein solches Prinzip zu kennen. Eine wissenschaftliche Beleuchtung der Katalyse begann vor mehr als 200 Jahren mit den Pionieren der Katalysforschung Parmentier (1781) und Priestley (1783). Diese Forschungsanstrengungen fanden ihren ersten Höhepunkt in der Entwicklung des Döbereiner Feuerzeugs und mündeten letztendlich in der Definition eines Katalysators nach Jöns Jacob Berzelius (1836).

Tab. 1-1 Historische Beispiele für katalytische Reaktionen.

Katalytische Reaktion	Katalysator	Jahr der Entdeckung/Entdecker
Alkoholische Gärung	Enzyme	Antike / ?
Essigsäure Herstellung	Enzyme	Antike / ?
Spaltung von Stärke in Traubenzucker	H^+/H_2O	1781 / Parmentier
Ethylen aus Ethanol	Tonerde (Al_2O_3 -Pulver)	1783 / Priestley
Döbereiners Feuerzeug ($H_2 + O_2$)	Platin	1823 / Döbereiner

Umso überraschender erscheint die Tatsache, dass das Fundament der Katalysatorforschung weiterhin, wie zu Fritz Habers Zeiten (*1868, †1934), weitestgehend empirisch angelegt ist (z. B. High-Throughput (HT)-Methoden) und auch durch Zufall bestimmt wird. Erst seit kurzem wird die heutige Forschung immer stärker durch interdisziplinäre Vorgehensweise geprägt. Es bleibt weiterhin viel Raum für den innovativen Einsatz technischer Neuentwicklungen aber auch für eine konsequente Weiterentwicklung etablierter Techniken. Ebenso wichtig ist es die Grundlagenforschung als breite und belastbare Basis für den sinnvollen Einsatz dieser neuen Technologien auszubauen. Dieses Konzept wird durch den Begriff „rationales Katalysatordesign“ geprägt [Sch-1998, Feh-1999]. Idealerweise sollte sich die Katalysatorforschung als vollständig verzahnte Querschnittstechnologie aller zugänglichen Ansätze entwickeln (innovative Techniken, HT-Methoden, „rationales Katalysatordesign“).

1.2 Heterogen katalysierte Partialoxidation

Ca. 85 % aller katalytischen Umsetzungen werden unter Anwendung der Heterogenen Katalyse durchgeführt [Hed-1977], gefolgt von Reaktionen in homogener Phase und biokatalytischen Prozessen. Legt man hier eine Wertschöpfungsbetrachtung zugrunde, so entfällt gut ein Viertel des erwirtschafteten Gesamtwertes auf heterogen katalysierten Partialoxidationen [Gra-1999].

Es ist leicht einzusehen, dass sich für diese Reaktionsklasse insbesondere oxidische Komponenten als Sauerstoffübertragungsglieder anbieten. Übergangsmetall-Mischoxide besitzen ein hohes katalytisches Potenzial bzgl. Selektivoxidationen. Besonders Katalysatoren auf Basis von Vanadium und/oder Molybdän werden großtechnisch zur Synthese von Grund- und Zwischenprodukten eingesetzt. Selbst im Metabolismus lebender Organismen sind (übergangs)metallhaltige Enzyme für Partialoxidationen (z. B. Cytochrome) zuständig. Trotz ihres vielseitigen Einsatzes ist das mechanistische Bild der Vorgänge auf molekularer Ebene am und im Katalysator in weiten Bereichen unvollständig. Nur sehr wenige Reaktionen sind hinsichtlich der Vorgänge am Katalysator größtenteils verstanden. Eine dieser seltenen Ausnahmen stellt die Propenoxidation zu Acrolein am Bi-Mo-Mischoxid dar [Gra-2001, Bor-2001 u. a.].

Es gibt drei große Gruppen an Mischoxiden (vgl. Tab. 1-2):

- 1) Auf Mo-Basis mit Bi- oder V- und/oder W-Anteilen als zweiter Hauptkomponente, wie z. B. bei der Propenoxidation zu Acrolein und Acrylsäure oder Acrylnitril sowie für die oxidative Dehydrierung.
- 2) Auf V-Basis mit Phosphat-, Sulfat-, TiO_2 - oder MoO_3 -Anteilen als zweiter Hauptkomponente, wie z. B. bei der Oxidation von Aromaten, Butan und Buten zu Maleinsäureanhydrid (MSA) u. a.
- 3) Auf Cu-Basis mit ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 und z. T. weiteren Promotoren z. B. für die Methanolherstellung nach dem Mitteldruckverfahren [Wei-1998].

V_2O_5 und MoO_3 werden den katalytisch aktiven Oxiden zugeordnet. Hingegen zeigen Oxide wie Bi_2O_3 , SbO_3 , SnO_2 und TiO_2 für sich genommen praktisch keinerlei Aktivität.

Jedoch treten ausgeprägte synergetische Effekte durch deren Kombination zutage, speziell in Kombination mit V- oder Mo-Oxiden: Aktivität und Selektivität werden außerordentlich gesteigert. Das weitgefächerte Einsatzgebiet dieser Katalysatorklasse wird aus Tab. 1-2 ersichtlich.

Tab. 1-2 Einige Reaktionen auf Mischoxidbasis [Ull-2002-a] (* industriell wenig Bedeutung).

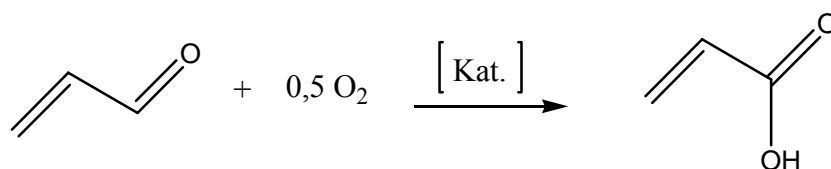
Cu-Fe-Basis	Anwendung
Cu/ Mn/ Cr-Oxid	Abgasverbrennung/-reinigung
Mg / Cr-Ferrite	Butan, Butene → Butadien (Houdry-Butan-, Dow-Buten-Dehydrierung)
	Buten → Butadien*
CuO - ZnO	oxidative Decarbonylierung
	Methanolsynthese aus Synthesegas
	Aldehyde → Ketone (z. B. Isobutyraldehyd → Aceton)*
Cu ₂ O/Träger	Propylen → Acrolein (Shell: alte Variante)
V₂O₅ + MoO₃ Basis	Anwendung
V ₂ O ₅ (+ K ₂ S ₂ O ₇)/Träger	Kontaktverfahren: SO ₂ + ½ O ₂ → SO ₃
V ₂ O ₅ (+ P ₂ O ₅)/Träger	<i>o</i> -Xylol → Phthalsäureanhydrid → Phthalsäure
V ₂ O ₅ (+ P ₂ O ₅ + TiO ₂)/Träger	Butan/Buten → Maleinsäureanhydrid → Maleinsäure
V ₂ O ₅ (+ MoO ₃ + Zusätze)/Träger	Benzol → Maleinsäureanhydrid → Maleinsäure
V ₂ O ₅ (+ SnO ₂ + Zusätze)/Träger	Ammonoxidation: Alkylaromaten → aromatische Nitrile
MoO ₃ -Bi ₂ O ₃ (verschiedene Zusätze)	oxidative Dehydrierung: Buten → Butadien
	Ammonoxidation: Propen → Acrylnitril
	Propen → Acrolein (Sohio u. a.)
MoO ₃ -V ₂ O ₅ (verschiedene Zusätze)	Acrolein → Acrylsäure
MoO ₃ -Fe ₂ O ₃	Formox-Prozess: Methanol → Formaldehyd

Zu der makromechanistischen Funktionsweise wird allgemein angenommen, dass der für Selektivoxidationen notwendige Sauerstoff aus dem Festkörper stammt, wobei die Metallzentren dem Mars-van Krevelen-Mechanismus entsprechend abwechselnd reduziert und reoxidiert werden [Mar-1954]. Dennoch existieren bis heute keine schlüssigen Vorstellungen auf molekularer Ebene darüber, wie der Gasphasensauerstoff aktiviert, in den Festkörper und in das Oxigenat eingebaut wird.

Ein grundlegendes Problem für die Reaktionstechnik liegt beim Wechselspiel der Temperaturen, die notwendig sind, um zum einen den Kohlenwasserstoff, zum anderen aber auch die Reoxidation des Oxids zu aktivieren, denn hierdurch wird die Reaktionstemperatur bestimmt. Wird das Temperaturniveau durch die Reoxidation - wie hauptsächlich bei Mo-Oxiden der Fall - bestimmt, so sinkt die Selektivität zum Zielprodukt durch verstärkte Bildung von Totaloxidationsprodukten und umgekehrt; ein bestmöglich selektives Oxidsystem vorausgesetzt.

Zusammenfassend eröffnet die Kombination von Oxiden eine erstaunliche und oft überraschende Vielfalt an Möglichkeiten, a priori praktisch unvorhersehbar. So beeinflussen sich die Metalloxide gegenseitig und erlangen dadurch oftmals Eigenschaften, die den Einzeloxiden nicht zugrunde liegen. Allerdings ist es auch die Kombination der Metalloxide, welche die Untersuchungen und das Verständnis der Vorgänge zu einem bis dato unüberwindbaren Hindernis werden lässt. Bereits bei zwei Metallen können zahlreiche Phasen auftreten, die vielfach bisher nicht charakterisiert sind. Diese können sich während der Reaktion wiederum verändern und neue Eigenschaften generieren. Die Komplexität steigt mit jeder zusätzlichen Metallkomponente [Del-1992].

Ein Beispiel für eine besonders erfolgreiche Anwendung von Mo/V-Mischoxiden ist die Acrylsäuresynthese aus Acrolein [Yan-1971, All-1972, Hen-1972, Kos-1972, Shi-1972, Wad-1972, Kra-1974, Wad-1974, Dol-1975, Fer-1975, Shi-1985].



Ein detailliertes Gesamtbild des bisherigen Kenntnisstandes über dieses Katalysatorsystem ergibt sich z. B. aus den Dissertationsarbeiten von Böhling, Petzold, Fehlings, Krauß, Böhnke und Dieterle [Böh-1997, Pet-1999, Feh-2000, Kra-2000, Böh-2001, Die-2001]. Dieses System ist Hauptgegenstand dieser Arbeit.

2 Motivation

2.1 Problemstellung und Ausgangssituation

Oxidische Systeme, basierend auf den Übergangsmetallen, wie z. B. Molybdän, Vanadium, Wolfram oder auch Bismuth sowie Antimon, werden erfolgreich in heterogen katalysierten Partialoxidationen von Alkanen, Olefinen und ungesättigten Aldehyden eingesetzt. Hierbei lassen sich die Festkörper im wesentlichen in drei Klassen einteilen: Vanadyl-(pyro)-phosphate (MSA-Synthese u. a.), Heteropolysäuren (Methacrylsäure aus Methacrolein u. a.) und Mischoxide (Acrylsäure aus Propen über Acrolein u. a.) (z. B. [Cen-2001, Wei-1998]).

So unterschiedlich die Zusammensetzung der jeweiligen Katalysatorklassen oder deren Einsatzgebiet bei der Partialoxidation bezüglich der Edukte auch sein mag, so hat sich doch herauskristallisiert, dass das morphologische Erscheinungsbild in den meisten Fällen einen gemeinsamen charakteristischen Zug aufweist. Es zeigt sich, dass für das Selektivitäts- und Aktivitäts-Verhalten maßgeblich entsprechend geartete Strukturdefekte bzw. (röntgen)-amorphe Strukturanteile verantwortlich sind [Cen-2001, Vog-1999]. Zumindest aber wird die Selektivität und Aktivität durch diese signifikant beeinflusst. Neben der Langzeitstabilität sind dies essentielle Eigenschaften der Katalysatorperformance. In diesem Zusammenhang sind besonders das „site-isolation“- und das „phase-cooperation“-Konzept hervorzuheben, welche in der selektiven Oxidationskatalyse eine zentrale Rolle einnehmen [Gra-1963, Gra-1981, Gra-1997, Gra-2001, Gra-2002, u. a.].

Bei der Katalysatordarstellung gibt es dementsprechend mindestens zwei Probleme zu lösen:

- 1) Ein geeignetes aktives Katalysatorsystem zu finden und mit entsprechend aktiver/selektiver Defektstruktur und/oder (röntgen)-amorphen Strukturanteilen herzustellen. Ohne entsprechende Dotierungen der Oxidmatrix ist dies oft schwierig oder sogar unmöglich.
- 2) Die selektiv wirkenden Strukturanteile sollen auch unter Reaktionsbedingungen stabil sein, so dass eine ausreichend gute Langzeitstabilität erreicht wird. So kann, wenn stabilisierende Zusätze fehlen, die für die Aktivierung der Partialoxidation notwendige Reaktionstemperatur ausreichen, um eine Rekristallisation der (röntgen)-amorphen Strukturanteile bzw. eine „Heilung“ der Defekte zu verursachen.

Diese Art der Problemstellung spiegelt deutlich die noch immer weitestgehend empirische Vorgehensweise bei der Katalysatorforschung wider:

Problempunkt 1) ist im vorliegenden Fall praktisch gelöst: Die hohe Selektivität/Aktivität der Mo/V-Oxide bei der Acroleinumsetzung ist seit über 30 Jahren bekannt [Kit-1976]. Ausgangspunkt dieser Katalysatoren bildeten Mo-Oxide mit Beimischungen an V und W [Kuz-1979], welche dann in den folgenden Jahren durch Zusätze in ihrer Katalysatorperformance immer weiter verbessert worden sind [Tic-1974, Tic-1983, Gra-1981, Ai-1986, And-1992, And-1993, Est-1996]. Diese aus reaktionstechnischer Sicht positive Entwicklung wird jedoch mit einem steigenden Maß an Komplexität des Festkörpersystems erkaufte, das bisher ein noch nicht überwundenes Hindernis zum Detailverständnis der Wirkungsweisen der einzelnen Elemente und Phasen unter Reaktionsbedingungen aufwirft. So sind Struktur und Wirkungsweise der aktiven, aber auch der inaktiven Strukturelemente auf molekularer Ebene bis heute strittig. Dies gilt im gleichen Maße auch für die Kontroverse, welche Strukturelemente die aktive und inaktive Phase(n) repräsentieren bzw. welche der Phasen unter Reaktionsbedingungen überhaupt vorhanden sind.

Wendet man sich nun dem Problempunkt 2) zu, so ist ernüchternd festzustellen, dass sich das vorhandene Bild noch unschärfer offenbart. Dies ist im Kontext als direkte Folge der oben angesprochenen Problematik zu verstehen, da nun noch die Frage nach dem

Zusammenspiel aller Parameter (Zusammensetzung, aktive Phase, Strukturdefekte, Metallverhältnisse, Einfluss von Präparationsparametern, etc.) hinzukommt. Also wird hier der Frage nachgegangen, wie das Zusammenspiel aller Teilaspekte unter Reaktionsbedingungen hinsichtlich einer intrinsischen optimalen Reaktionsperformance zu steuern oder zumindest positiv zu beeinflussen ist [Bor-2001, Sch-2001]. Es gilt ein detailliertes Bild auf molekularer Ebene zu schaffen.

2.2 Anknüpfungspunkt

Bevor man versucht, Teilaspekte des komplexen, realen Systems zu beschreiben, ist es von grundlegender Bedeutung, alle vorhandenen Einflussparameter isoliert zu erkennen und im zweiten Schritt deren Kooperation zu verstehen. Erst wenn ersteres als Basis geschaffen ist, kann man optimal die z. T. komplexen experimentellen Aussagen am realen System verstehen lernen. Im Folgenden wird ein Extrakt der bisher in der Literatur diskutierten, wichtigsten Einflussgrößen auf das katalytische Verhalten von Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren zur Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure gegeben.

2.2.1 Einfluss des Molybdän/Vanadium-Verhältnisses

Umfangreiche Arbeiten über den Einfluss des Mo/V-Verhältnisses auf die sich ausbildenden Phasen wurden von Andrushkevich durchgeführt [And-1993]. Es zeigte sich, dass in einem stöchiometrischen Bereich mit der formalen Zusammensetzung von $\text{Mo}_{8,18}\text{V}_{1,82}\text{O}_x$ bis $\text{Mo}_{5,4}\text{V}_{4,6}\text{O}_x$ der Katalysator bei der Acroleinumsetzung aktiv und selektiv ist. Die polymorphen Anteile und Defekte in der Struktur sowie der V^{+4} -Gehalt (vgl. auch [Mes-2000]) sind bei der Zusammensetzung $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{O}_x$ maximal (Mo/V-Verhältnis 3/1, [vgl. auch eigene Ergebnisse TPR- und TP-RKT-Messungen Kap. 7.1]). Bei kleinerem Mo-Gehalt bilden sich feste Lösungen von MoO_3 in V_2O_4 und V_6O_{13} [Mar-2003], diese Systeme zeigen geringe Aktivität und führen zu

Totaloxidationsprodukten. Größerer Mo-Gehalt führt zu festen Lösungen von V_2O_4 in MoO_3 mit ebenfalls geringer Aktivität (Abb. 2-1).

2.2.2 Einfluss von Wolfram

Der Einfluss einer W-Dotierung äußert sich in der Struktur des Mischoxids, dies konnte durch Untersuchungen an $Mo_{1-x}W_x$ -Oxiden ($x = 0$ bis $0,5$) gezeigt werden. Mit zunehmendem W-Anteil nimmt der Sauerstoffgehalt zu und der Anteil der Strukturscherungen des ReO_3 -Analogons ab [Mag-1955]. Durch die höhere Stabilität des Wolframs in der Oxidationsstufe +6 ergibt sich eine geringe Affinität zur Kantenverknüpfung der Metall-Sauerstoffoktaeder. Die Rolle von Wolfram im Katalysator beschränkt sich wahrscheinlich auf die eines Strukturpromotors (strukturegebender Einfluss). Diese Annahme wird u. a. durch XPS-Messungen gestützt, die eine Beteiligung von W-Zentren an Redoxschritten ausschließen konnten [Mes-2000]. Dennoch ist diese Sichtweise eingeschränkt, da der erwähnte Struktureinfluss die Redoxeigenschaften der anderen Metallkationen maßgeblich mitbestimmt, die ihrerseits die Sauerstoffdynamik steuern. So können die ausschließlich eckenverknüpften WO_6 -Oktaeder eine stabile Matrix schaffen, die eine Agglomeration der teilweise kantenverknüpften MoO_6 -Oktaeder über größere Bereiche verhindert [Sch-1997]. Dadurch wird eine hohe Beweglichkeit dieser Metall-Sauerstoff-Oktaeder in kleinen Bereichen erhalten. Diese Beweglichkeit kann als Voraussetzung für eine hohe Redoxaktivität angesehen werden, da die Umstrukturierung von der Ecken- zur Kantenverknüpfung und umgekehrt mit kleinerer Aktivierungsenergie möglich ist.

Schließlich muss die Kationenkonzentration von Mo, V und W im Zusammenhang mit der Elektronegativität und auch der Lewis-Acidität, die u. a. vom Bindungscharakter der Metall-Sauerstoff-Verbindung abhängt, der resultierenden Mischoxide diskutiert werden. Das Ziel ist einen elektrophilen Angriff (bei hoher Elektronegativität der Metallzentren) auf die Doppelbindung des Substrats unter dessen oxidativer Zerstörung zurückzudrängen

(z. B. durch Substitution von Mo durch V und W, vgl. [Mor-1998, Pet-1999, Feh-2000 S. 37-41]).

2.2.3 Einfluss der Präparationsbedingungen

Allgemein wird angenommen, dass eine hohe Aktivität und Selektivität des Katalysators mit dem Vorliegen von Vanadium in der Oxidationsstufe +4 sowie mit einer hohen intrinsischen Fehlordnung (fehlgeordnete Schichtstrukturen, amorphe Bereiche) verknüpft ist (vgl. Kap. 1.2 u. 2.1) [Sch-1997, Böh-1999, Sch-2001, Mes-2000, Mes-2001, Mes-2002-a, Mes-2002-b]. Der Grundstein dieser Eigenschaften des Katalysators wird maßgeblich durch die Präparation gelegt. Als tragende Säule ist naturgemäß das vorgelegte Mo/V-Verhältnis mit den entsprechenden W-Dotierungen und anderen Promotoren, wie z. B. Cu, hervorzuheben. Besondere Bedeutung hat auch die Auswahl des Herstellverfahrens. Der präparative Zugang des Mischoxidsystems wird in der Literatur durch zweierlei Routen aufgezeigt. Zum einen über Festkörperschmelz- bzw. Festkörpertransportreaktionen. Zum anderen steht die nasschemische Route über wässrige Lösungen [Tic-1983, EP17000] der Metallsalze und entsprechende Zusätze offen. Diese Varianten unterliegen dem Einfluss einer Vielzahl an Präparationsparametern, von denen die wichtigsten der nasschemischen Variante im Folgenden aufgelistet sind:

- *pH*-Wert und Konzentration der Metallsalzlösungen
- Temperatur-Bereich bei der Präparation
- Prekursortrocknung: Sprühtrocknung vs. Kristallisation
- Kalzinierungsbedingungen: z. B. Temperatur und Atmosphäre
- Gegebenenfalls Aktivierungsbedingungen

Die Festkörperreaktionsschiene führt zu definiert kristallinen Systemen, die wenig aktiv und selektiv sind und im wesentlichen für Referenzzwecke bei physikalischen

Untersuchungsmethoden dienen. Diese Variante folgt weitestgehend dem thermodynamischen Gleichgewicht (vgl. Abb. 2-1).

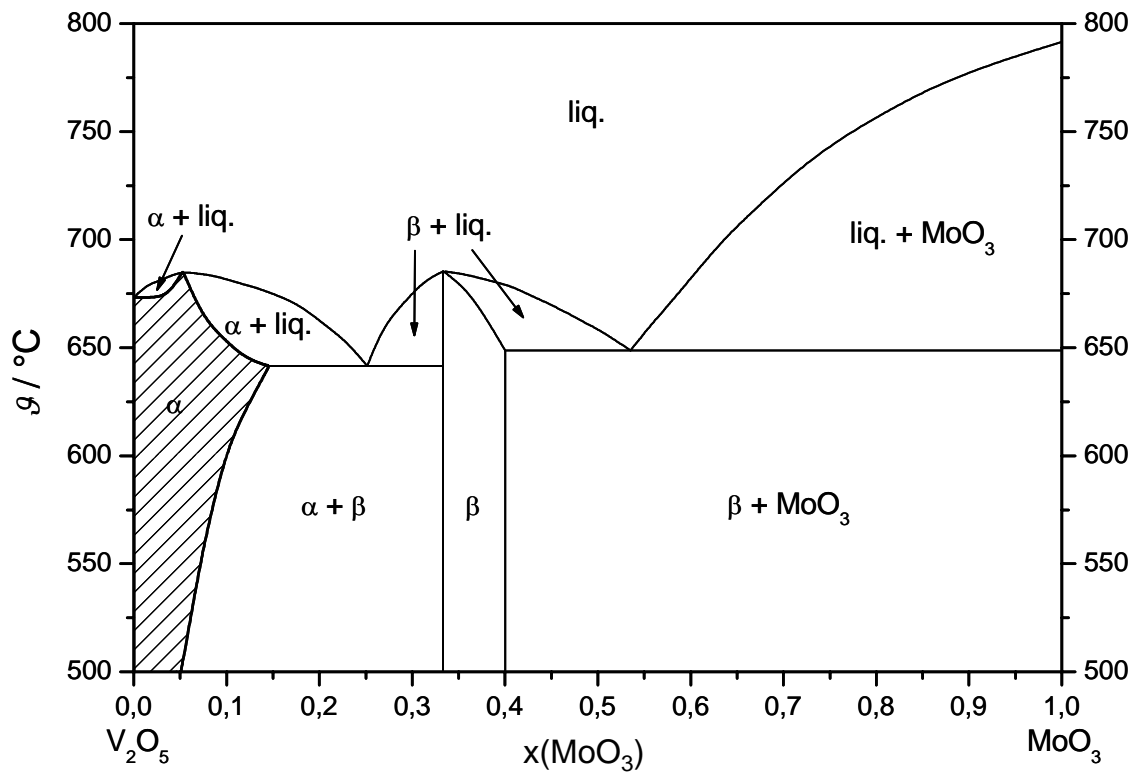


Abb. 2-1 Phasendiagramm des Systems V_2O_5 - MoO_3 nach Volkov [Vol-1972].

Die nasschemische Route liefert im Gegensatz zu der Festkörperreaktion und je nach Präparationsbedingungen primär metastabile Phasen. Die Strukturanteile sind unterschiedlich amorph ausgeprägte (abhängig von der Trocknungsmethode s.u.) oder polymorphe, nano-, polykristalline und anisotrope Systeme, die selektiv und aktiv sind. Sie stellen die Basis für den industriellen Katalysator der Acroleinoxidation zu Acrylsäure dar [EP17000] (vgl. Kap. 4.3). Die Trocknung der Metallsalzlösungen kann über Fällungskristallisation [Tic-1983] oder durch Sprühtrocknung erreicht werden [EP17000]. Anschließend werden die erhaltenen Prekursoren unter definierten Bedingungen kalziniert, wobei eine Zersetzung der Heteropolyoxometallate stattfindet. Hierbei scheinen reduktive Bedingungen essentiell für die Ausbildung reduzierter Vanadiumspezies zu sein (Kap. 2.2.3) [Kuz-1982, And-1992, Mes-2000]. Zusätzlich zur Bildung der V^{+4} -haltigen

Phase scheint das Zusammenspiel mit einer fehlgeordneten Struktur für die katalytische Aktivität essentiell [Ply-1990], denn es wird angenommen, dass diese Fehlordnung zu einer hohen Mobilität von Sauerstoff führt [Lev-1982, DeG-1982, Sch-1997].

Ferner ist wichtig zu beachten, dass durch zu hohe Temperaturen eine Kristallisation der Festkörper induziert werden kann (je nach Oxidsystem ab $T = 350\text{ °C}$ [Tic-1997]). Der Katalysator verliert die Fähigkeit, unter Katalysebedingungen reversibel Sauerstoff abzugeben. Dieser Kontakt ist katalytisch nicht mehr aktiv.

2.2.4 Aktive Strukturanteile des Katalysators

Die Natur der unter katalytischen Bedingungen gebildeten aktiven und selektiven Phase(n) liegt nach wie vor im Dunkeln. Bisher ist es nicht gelungen, die Anzahl oder die Struktur zweifelsfrei zuzuordnen.

Aufgrund des Vorliegens von V^{+4} und anhand von XRD-Untersuchungen wurde von Andrushkevich die Aktivität von Mo-V-Oxiden mit der Gegenwart einer zur Mo_4O_{11} -Struktur (Abb. 2-2: ICDD, N 19-812) isotypen VMo_3O_{11} -Phase verbunden [And-1979]. Die ausgeprägte Fehlordnung (vgl. Kap. 2.2.3) erschwert eine klare Zuordnung und lässt weiterhin die Möglichkeit anderer aktiver Phasen, sowohl selektiver als auch unselektiver Natur, zu. Wahrscheinlich ist ebenfalls eine Anhäufung verschiedener Phasen mit „fließenden“, unscharfen Übergängen. Auch ist die lokale Geometrie der bei der Katalyse arbeitenden Redoxzentren nicht näher charakterisiert. Da die hier angeführten Untersuchungen an reinen Mo-V-Oxiden ohne W erfolgten, kann auf dieser Basis nicht entschieden werden, ob nur modellhafter Charakter für das reale Katalysatorsystem vorliegt oder aber eine charakteristische Funktionsweise zugrundegelegt werden darf (vgl. Kap. 2.3).

Arbeiten von Schlögl et al. ordneten der Aktivphase eine Mo_4VO_{14} -Struktur zu (Abb. 2-2: isotyp zu Mo_5O_{14} , ICDD 31-1437) [Sch-1997, Mes-2000, Mes-2001, Mes-2002-a]. Der Katalysator zeichnet sich durch ausschließlich eckenverknüpfte Metalloctaeder in (010) aus, während die Basalebene (001) sehr locker gepackt ist und fünffach bipyramidal koordinierte, niedervalente Metallionen enthält (Mo^{+5} , V^{+4}) (in Abb. 2-2-B durch einen

Pfeil markiert). Hierbei soll die Mo_5O_{14} -Typ Struktur aus amorphen und nanokristallinen Anteilen durch thermische Aktivierung hervorgehen. Unter Inertgasbedingungen wird für diesen Vorgang ein Temperaturfenster von 527 bis 547 °C angegeben. Für den Fall einer in situ Aktivierung liegt es mit 280 bis 300 °C um 250 °C deutlich darunter. Die thermische Behandlung der metastabilen Mo_5O_{14} -Typ Phase mündet ab 556 °C in eine Zersetzung zum thermodynamisch stabilen MoO_3 - und MoO_2 -Typ.

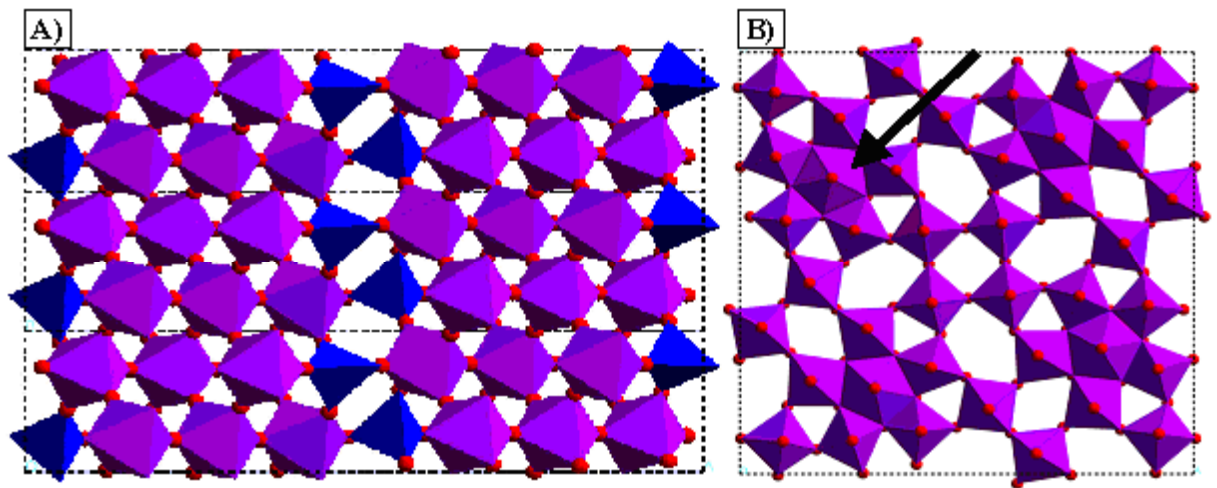


Abb. 2-2 Schematische Darstellung der Kristallgitter A) Mo_4O_{11} -Strukturtyp und B) Mo_5O_{14} -Strukturtyp.

Die Redoxaktivität des Mo_5O_{14} -Strukturtyps wird durch den Übergang von ecken- zu kantenverknüpften Oktaedern erklärt (vgl. Abb. 2-3, „Drehtürenmechanismus“), der aufgrund der losen Packung nur geringer Aktivierungsenergie bedarf.

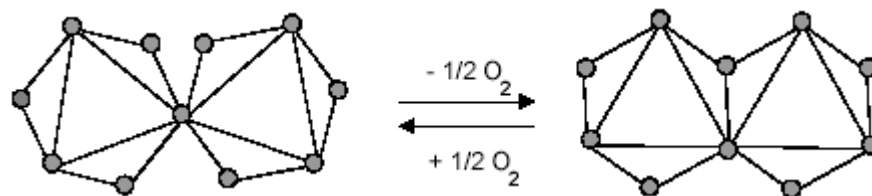


Abb. 2-3 Sauerstoffabgabe und -aufnahme durch Wechsel zwischen Ecken- und Kantenverknüpfung von Oktaedern.

Hierbei wird Mo die aktive Rolle in den Redoxvorgängen zugeordnet, da es die Oxidationsstufe wechselt (ESR, XPS, UPS) und im Gegensatz zu V und W, die im Bulk segregieren, an der Oberfläche angereichert vorliegt. V^{+4} (Kap. 2.2.3) hingegen scheint unter katalysenahen Bedingungen nicht reoxidiert zu werden [Mes-2000]. Inwieweit das eine aktive Beteiligungen an Redoxvorgängen ausschließt ist nicht geklärt. Eine Änderung der Oxidationsstufe von W^{6+} konnte in keinem Fall festgestellt werden (vgl. Kap. 2.2.2).

Ein weiteres Strukturmodell für die Aktivphase wurde anhand von Computersimulationen der Röntgendiffraktogramme postuliert [Hib-1997]. Das Model beschreibt faserige V_2O_5 -analoge Scherstruktureinheiten (Anteil ca. 70 %) der Zusammensetzung $V^{+4}Mo^{6+}O_5$. Für die Simulation wurden des weiteren stark fehlgeordnete, orthorhombische MoO_3 -Strukturanteile angenommen. Die Redoxaktivität dieses Strukturmodells wird durch einen reversiblen Übergang der MoO_3 -analogen Struktureinheiten zum V_2O_5 -Strukturtyp und umgekehrt erklärt, wobei die Aktivierungsenergie dieser Umwandlung aufgrund eines „Reißverschlussmechanismus“ (Abb. 2-4) im Vergleich zu einer Scherung abgesenkt wird.

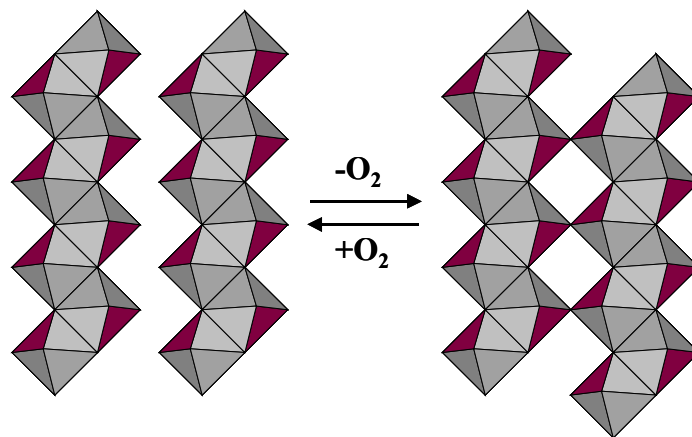


Abb. 2-4 „Reißverschlussmechanismus“: Schematische Darstellung des Übergangs von der MoO_3 - zur V_2O_5 -Struktur.

2.2.5 Einfluss von Wasserdampf

Neben den aufgeführten Festkörpercharakteristika kann die Katalysatorperformance aber auch durch die Zusammensetzung des Eduktstroms maßgeblich beeinflusst werden. Für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure wurde vielfach übereinstimmend beobachtet, dass der Zusatz von Wasserdampf zu einer Erhöhung der Aktivität führt [Ste-1997, Ere-1979, Tic-1974, Rec-1994]. Während der aktivitätssteigernde Effekt weithin bestätigt wird, herrscht in der Literatur bisher Uneinigkeit über die Wirkungsweise von zudosiertem Wasserdampf.

Eine reaktionsbeschleunigende Wirkung konnte auf den Schritt der Bildung von Acrylsäure bzw. des Acrylatkomplexes gefunden werden [Rec-1994]. So stieg die Acrylsäurebildungsrate an einem Mo/V/W/Cu-Mischoxid bei Wasserzugabe um den Faktor drei. Bei Wasserabschaltextperimenten aus einem stationären Zustand, zeigte sich, dass es ungefähr fünf Stunden dauerte bis sich ein neuer stationärer Zustand einstellte. Dies wurde auf eine etwaige Festkörperreaktion im Zusammenhang mit Wasser zurückgeführt, da eine neue Gleichgewichtseinstellung von Oberflächenadsorbaten nach der Abschaltung schneller verlaufen sollte.

Eine weitere Ursache wurde von Erenburg et al. postuliert [Ere-1979]. Die Autoren beobachteten eine starke Korrelation zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von Acrylsäure und der Konzentration an Wasserdampf im Reaktor. Eine Beschleunigung der Bildung von Nebenprodukten durch Wasserdampf wurde nicht festgestellt. Demnach wird durch Wasserzugabe die Desorptionsrate von Acrylsäure heraufgesetzt. Erklärt wird dieses mittels einer Konkurrenzadsorption von Wasser an den aktiven Zentren.

Tichý et al. führen die gesteigerte Desorptionsrate von Acrylsäure auf eine Bildung von Brønstedt-Säurezentren zurück [Tic-1974]. So wird Wasser dissoziativ an dem Festkörper (Mo/V-Mischoxid) adsorbiert, wodurch Brønstedt-Säurezentren generiert werden. Diese beschleunigen die Acrylsäurebildungsrate durch eine Protonierung des Acrylatkomplexes. Neben der Bildung von Brønstedt-Säurezentren wird auch eine Adsorption von Wasser an

Lewis-Säurezentren beobachtet [Tic-1986]. Diese Blockierung der Lewis-Säurezentren führt zusätzlich zu der beschleunigten Acrylsäure-desorptionsrate und zu einer Herabsetzung der Bildungsrate von Totaloxidationsprodukten aus Acrolein selbst [And-1993].

2.3 Zielsetzung und Problemumschreibung

Generell kann festgestellt werden, dass äußerste Forschungsanstrengungen darauf verwendet werden, die Katalysatorperformance eines Systems durch geeignete Promotoren oder reaktionstechnische Ansätze weiter zu optimieren. Gleichzeitig wurde aber den Problemen bzw. den unbekannten Parametern, die während der Katalysatorpräparation auftreten, wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Darunter sind z. B. der genaue Einfluss intermediärer Präparationsschritte, aber auch die intrinsischen Eigenschaften der Zwischenstufen und deren Charakterisierung zu verstehen. Da es möglich ist eine eindeutige Rückkopplung zwischen Katalysatorperformance und -präparationsparametern zu beobachten, eröffnet ein Aufgreifen dieses Anknüpfungspunktes mit systematischer Weiterentwicklung eine vielversprechende Möglichkeit, ein vertieftes Verständnis für die Wirkungsweise des Kontakts zu entwickeln.

Gegenstand des Interesses ist das Mo/V/W-Oxidssystem, speziell seine Eigenschaft Acrolein selektiv zu Acrylsäure zu oxidieren. Der Schwerpunkt der Untersuchungen soll weniger auf die Beschreibung der katalytischen Eigenschaften des „fertigen, industrienahen, realen Katalysatorsystems“ als vielmehr auf die Genesis des aktiven Systems und die präparativen Einflussmöglichkeiten gelegt werden.

Der Themenkomplex, mit dem sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, muss dreischichtig betrachtet werden. Der Fokus wird auf die nasschemische Präparationsvariante gelegt, da diese Variante zum realen, industriellen Katalysatorsystem führt [Ull-2002-b, Ull-2002-c].

I) Das übergeordnete Ziel besteht in einer systematischen Entwicklung einer Präparationsstrategie, die es gezielt erlaubt, eine Diskriminierung oder Separation aller möglichen Präparationsparameter vorzunehmen bzw. diese reproduzierbar herauszuarbeiten (vgl. Kap. 2.2) und deren Einfluss aufzuzeigen. Dazu soll geklärt werden, ob und welche synergetischen oder auch nur additiven Effekte der Präparationsparameter vorhanden sind.

Ia) Der Schwerpunkt des Interesses liegt bei einem Vergleich der Trocknungsmethoden der wässrigen Prekursorlösung, die zum festen Prekursor führt. Die präparative Vorgehensweise ist im Kap. 4.4.2 detailliert erläutert:

Sprühtrocknung ↔ Kristallisation

Die Trocknungsart bestimmt maßgeblich die Morphologie des resultierenden Festkörpers (Prekursor) und somit das Ausmaß der Fehlordnungen, die Kristallinität sowie die spätere katalytische Aktivität des Oxidsystems (Kap. 2.1 u. 2.2.4).

Ib) Inwieweit die durch die Trocknungsmethode geprägte Morphologie durch die sich anschließende Kalzinierung modifiziert oder gar neu geprägt wird, ist ebenso von Bedeutung.

Ic) Daran schließt sich die Frage an: „Ist der Zustand des frischen Mischoxidkatalysators unter Reaktionsbedingungen zu halten oder tritt eine weitere Veränderung sowohl aus struktureller als auch aus katalytischer Sicht ein?“

Wenn diese drei primären Fragestellungen (Ia-Ic) zur Zufriedenheit für einen zunächst frei gewählten Parametersatz der Präparation beantwortet sind, muss geklärt werden, welchen Einfluss ein variiertes Parametersatz nimmt. Diese Vorgehensweise läuft zwangsweise auf einen iterativen Prozess hinaus, da der gewählte Parametersatz aus z. B. fünf gefundenen (aus **I**) Freiheitsgraden besteht, die sukzessiv durchleuchtet werden müssen, indem jeweils eine Größe variiert und die anderen vier festgehalten werden, um dem Anspruch einer Einflusseparierung gerecht zu werden:

1. Mo/V-Verhältnis ohne W
2. Mo/V-Verhältnis mit unterschiedlichen W-Anteilen
3. pH-Wert der Metallsalzlösung
4. Trocknung der Metallsalzlösung durch Kristallisation
5. Trocknung der Metallsalzlösung durch Sprühtrocknung.

Ein systematisches Vorgehen, um die eben skizzierten Ziele reproduzierbar zu erreichen, schließt natürlich Methoden zur Festkörpercharakterisierung ein (z. B. XRD, REM, EDX, TG/DTA, etc.). Die Vorgehensweise wird im Kap. 4 eingehend erläutert.

II) Der Grundgedanke ist weiterhin eine Korrelation der Präparationsparameter mit der katalytische Performance des Mo/V-Mischoxidsystems zu erzielen. Hierbei kommen transiente Methoden unter technisch relevanten Reaktionsbedingungen zum Einsatz. Schwerpunkte sollen auf den Einfluss der Morphologie und des W-Anteils auf die Redoxeigenschaften, Umsatz, Selektivität und Ausbeute sowie auf die Sauerstoffdynamik gelegt werden. Für diese Experimente werden als Sondenmoleküle H_2 und Acrolein eingesetzt.

III) Als dritter Punkt soll eruiert werden, wie weit es gelingt, das komplexe quaternäre (Mo/V/W/O) Metalloxidsystem auf ein ternäres oder gar binäres zu reduzieren (z. B. das technische Mo/V/W-Oxid um W zu reduzieren), ohne charakteristische Katalysatoreigenschaften zu verlieren, die Gegenstand der Fragestellung sind. Aber auch Ergebnisse eines stark idealisierten Systems, die nicht a priori auf das reale übertragen werden dürfen, können wichtige Informationen zum Verständnis liefern. Denn das „Herantasten“ vom einfachen idealen, zum komplexen realen Oxidsystem über geeignete Präparationsstrategien liefert wertvolle Erkenntnisse über die Evolution der komplex verzahnten Funktionalitäten des (Mo/V)/W-Mischoxidsystems.

Nach aktuellem Kenntnisstand wurde ein direkter, systematischer Vergleich zwischen der Kristallisation und Sprühtrocknung als optionale Trocknungsmethoden der Prekursorenlösung unter Einbeziehung weiterer Präparationsparameter bisher nicht

gegeben. Diskutiert wurden Mo/V/W-Mischoxidproben, die entweder auf die eine oder die andere Methode dargestellt worden sind. Inwiefern die Ergebnisse auf die jeweils andere Methode übertragen werden dürfen, ist nicht bekannt, auch die Frage bleibt offen, ob Systembereiche existieren, in deren Rahmen eine Verallgemeinerung erlaubt ist und wenn ja, wo die entsprechenden Bereichsgrenzen liegen. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese noch ungelösten Fragestellungen näher untersucht und diskutiert.

3 Apparaturen

In diesem Abschnitt werden alle verwendeten Apparaturen und deren Funktionsweise vorgestellt. Hierunter fallen Anlagen und Geräte, die für Herstellung aller Präparationsstufen bzw. für Untersuchungen eingesetzt wurden. Die zweite Gruppe besteht aus Apparaturen, die in instationärer Fahrweise die katalytische Performance der hergestellten Oxide eruieren.

3.1 Sprühtrocknung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Sprühtrocknungsanlage konzipiert und aufgebaut. In den kommenden zwei Abschnitten wird kurz das Anwendungspotential der Sprühtrocknungsmethode angeschnitten und der Verfahrensaufbau diskutiert.

3.1.1 Sprühtrocknung – Eine Übersicht

Die grundlegende Idee der Sprühtrocknung ist die Erzeugung eines hochdispersen Pulvers aus einer Lösung bzw. einer Suspension oder Emulsion, in dem das Lösungsmittel schnell eingedampft wird. Die Hauptvorteile liegen in der Möglichkeit, kontinuierlich trockene Feststoffe als Pulver, Granulat oder in Form von Agglomeraten herstellen zu können. Sprühgetrocknete Produkte erfüllen höchste Qualitätsansprüche in Bezug auf Partikelgrößenverteilung, Restfeuchte, Homogenität und Form. Zunächst ist das gelöste bzw. in einer Flüssigkeit dispergierte Trocknungsgut in einer Düse zu zerstäuben und in einen heißen Luftstrom einzuleiten. Üblicherweise liegt die Eingangstemperatur des heißen Trocknungsluftstroms zwischen 50 und 300 °C. Das resultierende, deutlich größere Verhältnis von Tropfenoberfläche zu -volumen ermöglicht eine rasche

Tropfenaufwärmung im Luftstrom, die Flüssigphase kann vergleichsweise schnell verdampfen. Die dafür notwendige Energie entstammt dem Tropfen, der sich folglich unter die Temperatur der heißen Luft abkühlt. Aufgrund des entstehenden Temperaturgefälles zwischen beiden Phasen wird aus der Luft konvektiv Energie an den Tropfen übertragen. Letztendlich führt dies zu einer Abkühlung der Gasphase entsprechend der verdampften Flüssigkeitsmasse (Ausgangstemperatur). Die flüchtigen Komponenten der einzelnen Tröpfchen verdampfen innerhalb typischer Reaktorverweilzeiten von etwa ein bis zehn Sekunden. Das Verfahren ist in Abb. 3-1 skizziert. Einige Anwendungsbeispiele der Sprühtrocknung aus unterschiedlichsten Produktionsketten sind in Tab. 3-1 zusammengestellt.

Tab. 3-1 Industrielle Anwendungsbeispiele der Sprühtrocknung [Büc-1997].

Industriezweig	Produkt
Nahrungsmittel:	Milchpulver
	Instantkaffee
	Babynahrung
Pharmazeutische Produkte:	Blutplasma
	Impfstoffe
	Diverse Pflanzenextrakte
Chemische Produkte, Werkstoffe:	Metalloxide
	Ammoniumchlorid
	Calciumcarbonat
	Vinylacetat-Polymer
	Waschmittelproduktion, Zeolithe
	(Oxid-)Keramiken

Die kontinuierlich arbeitenden Anlagen, zerstäuben die Flüssigkeit in kleine Tröpfchen von ca. 2 bis 400 μm , in Sonderfällen bis 2000 μm Durchmesser. Es gibt folgende Zerstäubungsaggregate:

- Einstoffdüse (Hohlkegeldüse, Druckdüse)
- Zweistoffdüse außenmischend (pneumatische Düse)
- Zweistoffdüse innenmischend
- Zerstäuberscheibe
- Ultraschallzerstäuber.

Im Folgenden wird kurz auf die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Zerstäuberaggregate eingegangen. Umfassende Beschreibungen sind bei der Fa. NUBILOSA Molekularzerstäubung [Nub-2002] zu finden.

Einstoffdüse:

Die Zerstäubung der Flüssigkeit erfolgt bei diesem Düsentyp durch Aufprägung einer Drallströmung und Beschleunigung auf hohe Austrittsgeschwindigkeit. Deshalb benötigen diese Düsen einen hohen Flüssigkeitsvordruck von ca. 5 bis über 200 bar. Die Drallströmung erzeugt am Düsenaustritt einen hohlkegelförmigen Flüssigkeitskonus, der in gleichmäßige Tröpfchen mit einer engen Größenverteilung zerfällt.

Zweistoffdüse außenmischend:

Die Zerstäubung erfolgt außerhalb der Düse durch ein expandierendes Gas. Die Flüssigkeit wird drucklos oder bei leichtem Unterdruck - wegen des Wasserstrahlpumpeneffekts - der Düse zugeführt. Die Austrittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit liegt in der Größenordnung von 1 m s^{-1} . Das Zerstäubungsgas dagegen kommt am Austritt der Düse auf die lokale Schallgeschwindigkeit. Es wird mit einem Druck von 1,5 bis 5 bar zugeführt. Auf der Flüssigkeitsseite weist dieser Düsentyp einen Durchmesser je nach Durchsatz von 1 bis 10 mm auf und ist deshalb verstopfungsunempfindlich.

Zweistoffdüse innenmischend:

Bei diesem Typ wird die zu zerstäubende Flüssigkeit im Innern der Düse mit dem Zerstäubungsgas gemischt und tritt als Zweiphasenströmung aus.

Zerstäuberscheibe:

Die Zerstäubung der Flüssigkeit erfolgt durch Beschleunigung der Flüssigkeit im Fliehkraftfeld einer Scheibe und anschließendem Strahlzerfall. Am Umfang der Scheibe werden Geschwindigkeiten von 300 m s^{-1} erreicht.

Ultraschallzerstäuber:

Bei diesen Zerstäubern wird die Flüssigkeit durch Ultraschallanregung in Eigenschwingungen versetzt, die letztlich zur Auflösung in Tropfen führt. Die Tropfengrößenverteilung ist im Vergleich zu den vorher genannten Aggregaten sehr eng. Es gibt Zerstäuber mit und ohne Kontakt der Flüssigkeit mit dem Schwinger. Die letzteren haben den Vorteil, dass keine Kavitation an den Schwingeroberflächen auftritt. Durch Kavitation kann der Feststoff schon auf der Schwingeroberfläche abgeschieden werden. In der Sprühtrocknung hat sich diese Zerstäubung bislang nicht durchsetzen können, weil die Aggregate bei kleinen Durchsätzen sehr teuer und empfindlich sind.

Folgendes Rechenbeispiel verdeutlicht das Ausmaß an Vergrößerung der Oberfläche durch Zerstäubung und die dadurch bedingte Beschleunigung des Trockenvorgangs.

Aus einer Kugel von 1 kg Flüssigkeit mit der Dichte von 1000 kg m^{-3} ($V_{\text{ges.}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) ergibt sich nach Gl. 3-1 eine Oberfläche A^0 von $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

$$A^0 = \left(\frac{6 \cdot V_{\text{ges.}}}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \pi \quad \text{Gl. 3-1}$$

Durch den Zerstäubungsprozess entstehen Kügelchen mit einem Durchmesser d von $20 \text{ }\mu\text{m}$. Hieraus folgt mit Gl. 3-2 und Gl. 3-3 eine Gesamtanzahl N von $2,4 \cdot 10^{11}$ Teilchen.

$$V_{\text{Kug.}} = \frac{\pi}{6} \cdot d_{\text{Tropf.}}^3 \quad \text{Gl. 3-2}$$

$$N = \frac{V_{\text{ges.}}}{V_{\text{Kug.}}} \quad \text{Gl. 3-3}$$

$$A_{\text{zerst.}} = N \cdot \pi \cdot d_{\text{Tropf.}}^2 \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die nach dem Zerstäubungsvorgang zur Verfügung stehende Oberfläche $A_{\text{zerst.}}$ beträgt unter Verwendung von Gl. 3-4 300 m^2 . Die spezifische Flüssigkeitsoberfläche wurde um einen Faktor von ca. 6300 vergrößert. Durch diese enorme Vergrößerung der Oberfläche, die gleichzeitig die Wärmeaustauschfläche darstellt, läuft die Trocknung selbst bei kleinen Temperaturdifferenzen in Sekunden ab. Dies ist auch erforderlich, da das zu trocknende Gut beim Auftreffen auf Wandbereiche des Trockners nicht haften bleiben darf.

Neben der klassischen Idee der Trocknung von Lösungen bzw. lösemittelhaltigen Gütern, weist die Methode der Sprühtrocknung weitere, spezielle Applikationsmöglichkeiten auf:

- Darstellung anorganischer und organischer kristalliner Produkte (NH_4Cl , vgl. Tab. 3-1).
- Darstellung nicht kristalliner anorganischer, organischer Produkte (Polymerpulver).
- Mikronisierung (gleichförmige Zerkleinerung der Produktpartikel).
- Mikroinkapselung (Flüssigkeit in Feststoff, z. B. Aromatropfen).
- Umhüllung (Feststoff A in Feststoff B, analog zur Mikroinkapselung).
- Agglomeration.
- **Strukturumwandlung (Überführung einer kristallinen in eine amorphe Form).**

Für die Thematik in dieser Arbeit ist speziell der letzte Punkt, die Anwendungsoption der Strukturumwandlung von großem Interesse. Als Folge der Sprühtrocknung liegen die Moleküle im Feststoff in einer Zufallsordnung vor, wie sie auch im flüssigen Zustand anzutreffen ist. Voraussetzung ist, dass die Trocknungsgeschwindigkeit größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit ist. Diese Bedingung wird bei den meisten Systemen erfüllt.

Demzufolge kommt in dieser Arbeit eine Kombination der strukturgebenden Eigenschaften einer Sprühtrocknung mit der Aufgabe eine wässrige Lösung von Ammoniummetallaten zu trocken erfolgreich zur Anwendung (vgl. Präparation Kap. 4.3).

3.1.2 Versuchsaufbau der Sprühtrocknung

Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten das Trockengut nach dem Austritt aus der Düse mittels erzwungener Konvektion in den dafür vorgesehenen Auffangbehälter zu befördern. Die erste besteht in der Verwendung eines Aspirators. Dieser saugt über eine eingebrachte Ansaugöffnung die Trocknungsluft durch die Apparatur hindurch. Die Trocknungsluft wird durch eine in der Ansaugöffnung integrierten Vorheizstrecke auf die gewünschte Temperatur geregelt. Gleichzeitig wird durch den Saugvorgang ein Unterdruck erzeugt, der das Austreten von Feinstäuben aus der Apparatur verhindert. Nachteilig bei diesem Aufbau ist, dass die Aspiratorleistung (Volumenstrom der angesaugten Trockenluft) im Zusammenspiel mit der gewählten Trocknungstemperatur die Eigenschaften des Trockenguts beeinflusst. Bei sich ändernden Lösungseigenschaften (z. B. Konzentration oder Zusammensetzung) wird eine Regelung hinsichtlich einer konstanten Fahrweise schwierig.

Die zweite Möglichkeit ist anstelle eines Aspirators, mit einem temperaturgeregeltem Heißluftgebläse zu arbeiten, das die Trocknungsluft durch die Apparatur drückt. Es entsteht ein leicht Überdruck in der Apparatur wodurch Feinstäube austreten können. Die gesamte Apparatur sollte dementsprechend in einer geeigneten Absaugvorrichtung untergebracht sein. Die Leistung des Heißluftgebläses ist konstant und die Temperatur lässt sich schneller und genauer regeln.

Bei der Konzipierung der Anlage wurde die zweite Möglichkeit der Trocknungsluftführung gewählt und dementsprechend ausgelegt. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde bei der Auswahl des Sprühturms und des Zyklons mit Abscheider auf kommerziell erhältliche Teile des *Mini Spray Dryer B-191* (Fa. Büchi) zurückgegriffen, da diese zur visuellen Kontrolle der Versuchsdurchführungen aus Glas

sein sollten. Die aus Borosilikat gefertigten Glasteile besitzen eine elektrisch leitende Innenbeschichtung. Sie verhindert statische Aufladungen und dadurch eine Produktanhäufung an den Glasinnenwänden und der Pulverfluss wird erleichtert. Die Gefahr der durch Funkenschlag ausgelöste Staub- oder Lösemitteldampfexplosionen wird minimiert. Entsprechend den vorgegebenen Abmaßen und Geometrien von Sprühturm und Zyklon wurde alle weiteren Anlagenteile konzipiert. Ein Fließbild des Versuchaufbaus ist in Abb. 3-1 wieder zu finden.

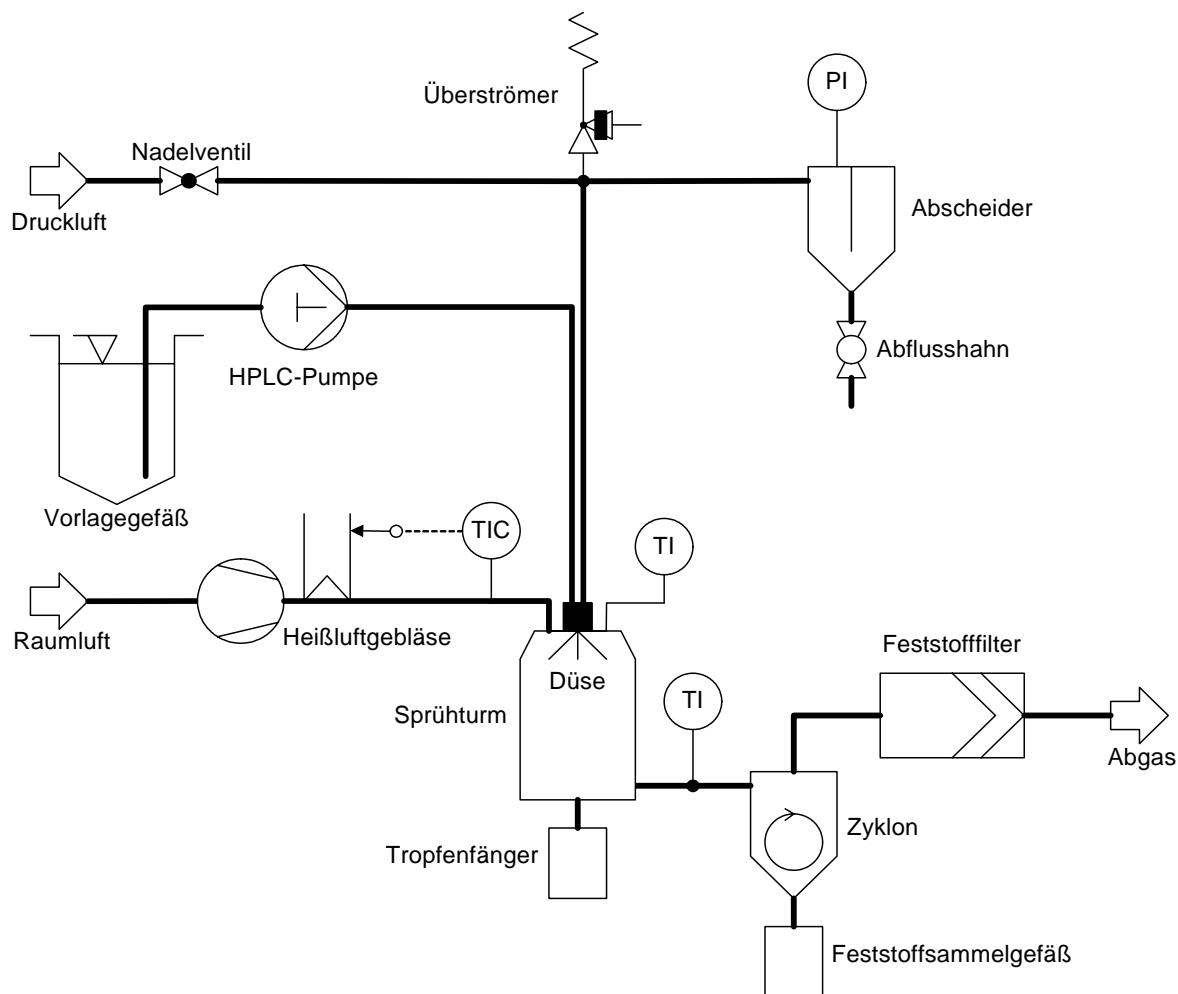


Abb. 3-1 Fließbild der Sprühtrocknungsanlage.

Zur Förderung der Prekursorenlösung kam eine HPLC-Pumpe zur Anwendung (Latek P700, Kolbenpumpe bis 250 bar, pulsationsarmer Fluss ist stufenlos regelbar: Pumpenkopf von $0,04$ bis 40 mL min^{-1}). Die Lösung wird in einem Vorratsgefäß vorgelegt und mit

einem definierten Volumenstrom in die Zerstäubereinheit gefördert. Die Zweistoffdüse (eigene Bauart Abb. 3-2) in dieser Einheit wird mit Druckluft und mit der Lösung gespeist. Die Druckluft entstammt dem Hausnetz und der Druck kann mit Hilfe eines nachgeschalteten Nadelventils zwischen 0 und 7 bar eingestellt werden. Auftretende Druckschwankungen werden mit Hilfe eines Überströmventils vermieden. Dem zur Kontrolle des Zerstäuberdrucks integrierten Manometer ist ein Abscheider vorgeschaltet, um dieses vor Flüssigkeitstropfen bei einer möglichen Verstopfung der Düse zu schützen. Das in der Zweistoffdüse entstandene Aerosol trifft im Sprühturm auf die Trocknungsluft aus dem Heißluftgebläse (Fa. Leister, (Vulcan-„E“, 65dB(A), statischer Druck 40 mbar, Leistung: 9,9 bis 13,3 kW). Durch die integrierte Elektronik sind Temperaturen von 20 bis 650 °C stufenlos regelbar. Der maximale Volumenstrom auf der Gebläseseite beträgt 1500 bis 1700 L min⁻¹ (temperaturabhängig). Ansaugseitig lässt sich der max. Volumenstrom in einer Stufe um 45 % mittels eines Schiebers reduzieren. Für die Regelung der Gebläsetemperatur wurde ein Temperatur-Kaskadenregler mit Thermoelement Messsonde verwendet: (Fa. Omron, Typ: E5AX-T-Controller). Zusätzlich wird die Temperatur der Heißluft an der Düse mittels eines Cr/Ni-Cr Thermoelements (Typ-K) abgegriffen.

Ein weiteres Thermoelement des selben Typs misst die Temperatur des feuchten mit dem (Prekursor)-Trockengut beladenem Luftstrom zwischen Sprühturm und Zyklon. Anschließend gelangt dieser in den Zyklon. Hierbei wird das Trockengut in einem Auffangbehälter abgeschieden und kann so entnommen werden. Die Abluft wird mittels eines Feststofffilters gereinigt und anschließend dem Abgas zugeführt. Die gesamte Anlage befindet sich in einem mobilen Abzug, so dass Feinstäube, die eventuell aus der Anlage austreten, nicht in die Raumluft gelangen (vgl. Abb. 3-3).

Das Zerstäuberaggregat, eine Zweistoffdüse nach dem Prinzip der Innenmischung (Kap. 3.1.1), ist in Abb. 3-2 dargestellt. Die Düse wurde in der mechanischen Werkstatt der TU-Darmstadt angefertigt.

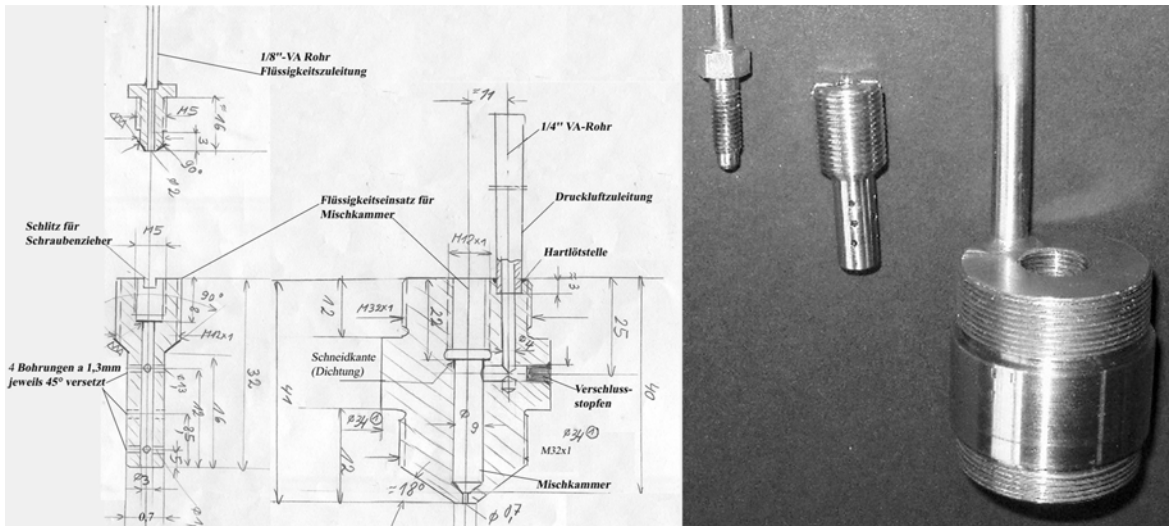


Abb. 3-2 Skizze der Zerstäuberdüse im Querschnitt.

Ein Foto der Anlage in Aufsicht ist in folgender Abb. 3-3 gezeigt.

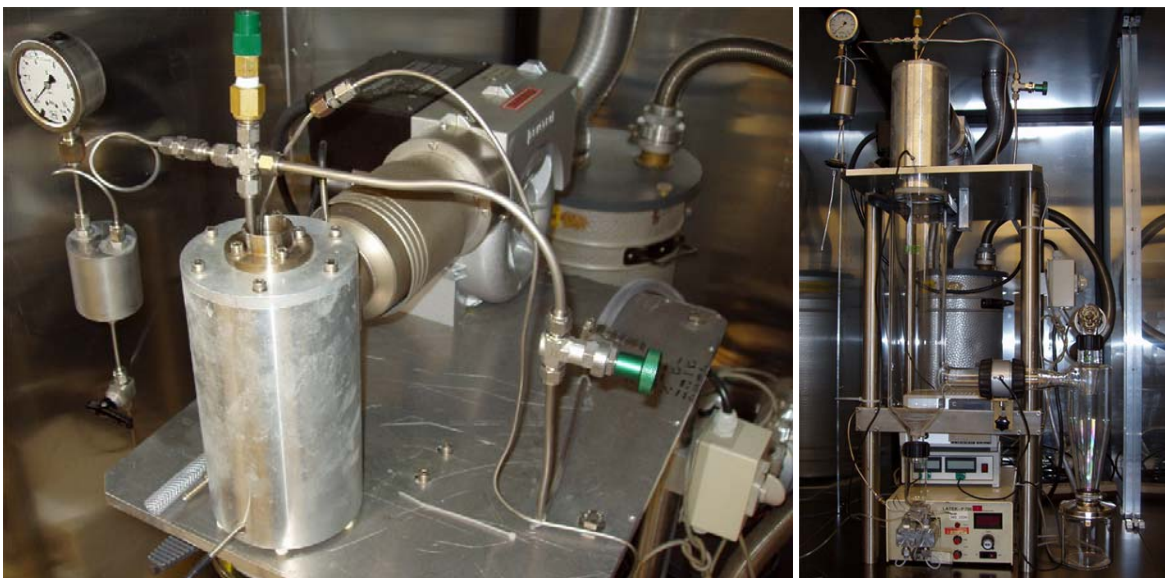


Abb. 3-3 Foto der Sprühtrocknungsanlage (links: Zerstäubereinheit mit Heißluftgebläse und Zuleitungen der Druckluft und Lösung; rechts: gesamte Anlage im mobilem Abzug).

3.2 Die Kalzinierstation

Der Anspruch an die Kalzinierapparatur bestand darin, gradientenfreie Bedingungen über die Festkörperschüttung zu erreichen. Dies sollte sowohl für die Temperatur als auch für die Gaszusammensetzung gelten. Aus diesem Grund war es nicht ohne weiteres möglich auf kommerziell erhältliche Drehrohröfen zurückzugreifen. Die eigens konstruierte Kalzinierstation ist in Abb. 3-4 schematisch dargestellt. Die theoretischen Hintergründe zu den Konstruktionskriterien sind in Kap. 4.4.3 erläutert.

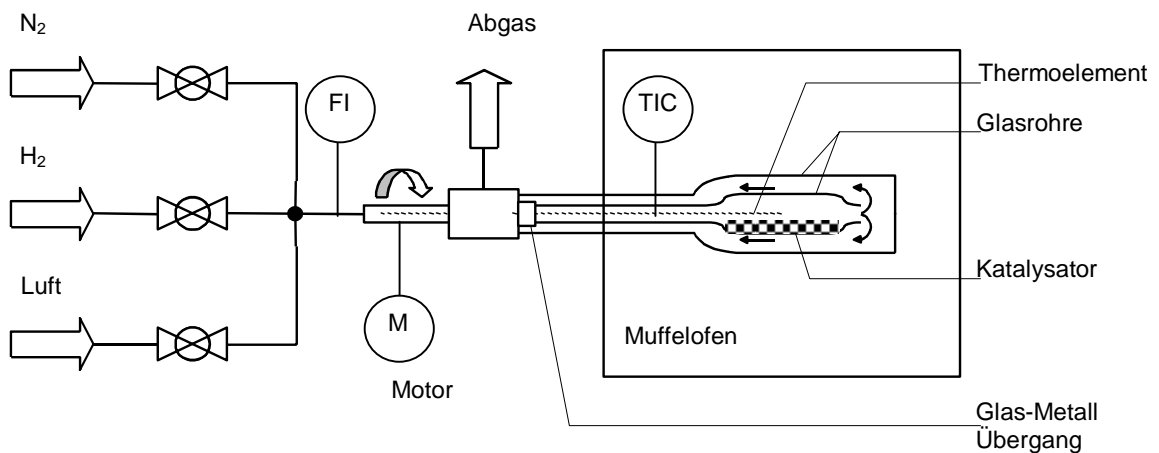


Abb. 3-4 Schema der Kalzinierapparatur.

Die zu kalzinierende Probe (Katalysatorprekursor) befindet sich im drehbaren Inneren der beiden Glasrohre. Die Probe wird mit Quarzwolle innerhalb der bauchförmigen Querschnittserweiterung fixiert. Das innere Glasrohr ist über einen Glas-Metall-Übergang an einem Schneckenmotor (Fa. Faulhaber, Getriebe 23/1, Untersetzung 14/1) befestigt und dreht sich während der Kalzinierung, dem Betonmischerprinzip gleich, um die eigene Achse. Die Rotationsgeschwindigkeit ist kontinuierlich variabel. Das innere Glasrohr besitzt nach beiden Seiten eine Öffnung, so dass es von der Motorseite her durchströmt werden kann. Beide Glasrohre (wahlweise Quarz- oder Duranglas) sind in einem Muffelofen (Fa. Heraeus) eingebracht und im Zentrum positioniert. Der sich an der Durchführung ergebende Ringspalt wird mit einer Keramikschnur abgedichtet. Der Muffelofen garantiert den angestrebten Zustand eines völlig isothermen Verhaltens im Ofenraum. Mit Hilfe von Schwebekörperdurchflumessern wird eine entsprechende

Gasatmosphäre (N_2 , synth. Luft oder 5 % (L L^{-1}) H_2 in N_2) vorgemischt und durch das Innenrohr zur Probe geleitet. Die Gase werden herkömmlichen Stahlflaschen entnommen. Im Probenraum ist ein Cr/Ni-Thermoelement platziert, über das die Regelung der Temperatur unter Verwendung eines Eurothermreglers[®] erfolgt. Dieses befindet sich direkt in der Schüttung. Um das rotierende Probenrohr wird ein statisches, einseitig geschlossenes Glasrohr befestigt. Die bei der Kalzinierung freigesetzten Gaskomponenten werden so über das äußere Glasrohr abgeführt. Dies wird über einen weiteren Glas-Metall-Übergang bewerkstelligt. Der Metallübergang besitzt einen Doppelmantel und wird mit Wasser gekühlt. Die Metallteile sind aus Edelstahl gefertigt. Die beweglichen Teile werden mittels Simmerringdichtungen gelagert. Die Regelparameter des Eurothermreglers[®] wurden wegen der recht anspruchsvollen Regelstrecke für die Programmregelung des Muffelofens weitestgehend empirisch ermittelt (vgl. im Anhang Kap. 9.1.1). Abb. 3-5 zeigt ein Foto der gesamten Kalzinierstation mit Gasversorgung.



Abb. 3-5 Foto der Kalzinierstation. Links: gesamte Anlage, Rechts unten: Motor mit Antriebsprinzip, Rechts oben: statisches äußeres und rotierbares inneres Glasrohr im Zentrum des Ofens (Betonmischerprinzip).

3.3 Physikalische Festkörpercharakterisierung

Im Folgenden sind die verwendeten Standardapparaturen aufgelistet, die bei der Festkörpercharakterisierung eingesetzt wurden. Untersucht wurden Prekursoren, frisch kalzinierte Mischoxidproben sowie Reaktorausbauproben.

3.3.1 BET

Nach Brunauer, Emmett und Teller benannte Methode zur Bestimmung der Oberfläche, ggf. auch der Poren-Größenverteilung von festen Körpern/Pulvern, die davon ausgeht, dass Gase auf festen Körpern unter Freisetzung der Adsorptionswärme zunächst in einer monomolekulare Schicht adsorbiert werden. Beispielsweise misst man das Volumen des Stickstoff-Gases, das bei -196 °C in Abhängigkeit vom angewandten Druck auf dem Adsorptionsmittel adsorbiert wird [Kas-1988].

Für die Datenerfassung der BET-Analyse (*Gerät: Quantachrome, Modell: Autosorb - 3B*) stehen drei parallele Mess- und Ausheizstationen mit einer maximalen Ausheiztemperatur von 350 °C bereit. Als Messgase können He oder N_2 verwendet werden. Die Messwerterfassung und -auswertung erfolgt computergesteuert vollautomatisch mit einem volumetrisch - statischen Messprinzip. Als Messgrößen können die spezifische Oberfläche in $a_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$, die absolute Oberfläche in $[\text{m}^2]$ und die Porengrößenverteilung zwischen 2 und 500 nm erfasst werden.

Es können sowohl Pulver, poröse, als auch kompakte Proben untersucht werden. Für die Pulvermenge, je nach Probenstruktur und Dichte, liegen typische Werte zwischen $50\text{ }\mu\text{g}$ und max. 5 g.

3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist eine etablierte und effektive Methode zur strukturellen Charakterisierung kristalliner Festkörper. Aus der Position, der Intensität und der Profilform der Beugungsreflexe können umfangreiche Informationen erhalten werden [Bis-1989, Jen-1996, Kri-1994]. Je nach Fragestellung wurden drei verschiedene Diffraktometer verwendet:

1. Gerät: Die Röntgenmessungen wurden an Flachproben in Transmissionsgeometrie mit einem STOE STADI P durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Cu-Röhre verwendet, wobei der Primärstrahl mit einem gekrümmten Ge(111) Kristall monochromatisiert wurde. Als Detektor wurde ein gekrümmter, ortsempfindlicher Detektor verwendet.

2. Gerät: Ist dem 1. Gerät völlig analog. Allerdings wurde ein linearer, ortsempfindlicher Detektor verwendet.

3. Gerät: Siemens D500. Die Röntgenmessungen wurden an Flachproben in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Vor dem Szintillationszähler befindet sich ein pyrolithischer Graphit-Kristall als Sekundärmonochromator. Mit dem Sekundärmonochromator können die $K\alpha_1$ - und die $K\alpha_2$ -Linien der Kupferstrahlung nicht getrennt werden. Eine Eliminierung der $K\alpha_2$ -Signale ist allerdings mit der Software DiffracAT [Dif-1993] möglich.

3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Elektronenmikroskopie eignet sich zur direkten Abbildung von Strukturen. Aus einer Elektronenquelle emittierte Elektronen (Primärelektronen, PE) werden über elektromagnetische Linsen entlang der elektronenoptischen Achse im Hochvakuum auf die

Probe fokussiert [Wil-1996]. Generell müssen die Proben deshalb vakuumfest und stabil gegenüber Elektronenbeschuss sein. Abhängig von der Bauart der Mikroskope wird zwischen der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM, s. u.) unterschieden. Das in der Arbeit verwendete Gerät (*Philips CM 200*), arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV. Neben der Vakuumstabilität muss bei TEM-Untersuchungen die Durchstrahlbarkeit der Festkörperprobe beachtet werden. Ein weiterer wichtiger Punkt, um Missinterpretationen zu vermeiden, ist die Stabilität der Probe gegenüber dem hochenergetischen Elektronenstrahl. Dieser kann u. U strukturelle Veränderungen induzieren oder gar die gesamte Proben zerstören. Eine weitere integrierte Funktion ist die Elektronenbeugung (SAD). Elektronenwellen werden am Atom gestreut. Die von einer Vielzahl der Atome ausgehenden Streuwellen überlagern sich und geben Interferenzerscheinungen. Die Interferenzerscheinungen sind charakteristisch für die Anordnung der Atome im Körper. Aufgabe der Elektronenbeugungsuntersuchung ist es, aus den beobachteten Interferenzerscheinungen Rückschlüsse auf die lokale Atomanordnung (Struktur) zu ziehen. Es werden zusätzliche kristallographische Informationen über Materialien geliefert sowie eine sehr genaue Bestimmung der Gitterparameter ermöglicht.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das verwendete hochauflösende Rasterelektronenmikroskop (REM) Philips XL 30 FEG verfügt neben einem SE- und BSE-Detektor zur Abbildung von Oberflächen auch über einen EDX-Detektor zur Elementanalyse. Hierbei wird die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Der Nachweis erfolgt durch die Bestimmung der Energie der Röntgenquanten (energiedispersive Analyse der Röntgenquanten, engl.: EDX).

Zur Bilddarstellung dienen die von der Probe emittierten Sekundärelektronen (SE) und/oder Rückstreuielektronen (RE, engl.: BSE). Die aus den elastischen Streuprozessen hervorgegangenen SE stammen vorrangig aus einer dünnen Oberflächenschicht. Die rückgestreuten Elektronen stammen dagegen meist aus tieferen Probenbereichen und treten gegenüber den SE auch vermehrt aus Bereichen aus, die vom Auftreffort der

Primärelektronen (PE) entfernt sind. Aus diesen Gründen eignen sich zur Abbildung von Oberflächenstrukturen mit hoher Auflösung an erster Stelle die Sekundärelektronen. Hingegen ist RE-Ausbeute von der Ordnungszahl abhängig, so dass sich auf diese Weise schwere von leichten Elementen unterscheiden lassen (z. B: W von V oder Mo).

Abschließend werden die Apparaturen für In-situ-Charakterisierungen der Katalysatoren bzw. für die Untersuchung der Katalysatorperformance vorgestellt.

3.4 Der DRIFTS-Versuchsstand

Eine vor Ort bestehende DRIFTS-Apparatur wurde für die Untersuchungen eingesetzt. Entwicklung und Aufbau sind in den Arbeiten von Krauß und Drochner umfassend beschrieben [Kra-2000, Dro-2002]. Theoretisch weiterführende Aspekte und eine grundlegende Funktionsbeschreibung findet sich bei Drochner. Nachfolgend wird eine Übersicht der DRIFTS-Anlage gegeben.

3.4.1 Fließbild der DRIFTS-Anlage

Abb. 3-6 zeigt das Fließbild der gesamten DRIFTS-Anlage. Im Folgenden wird auf die Gasversorgung und die verwendete Messzelle eingegangen.

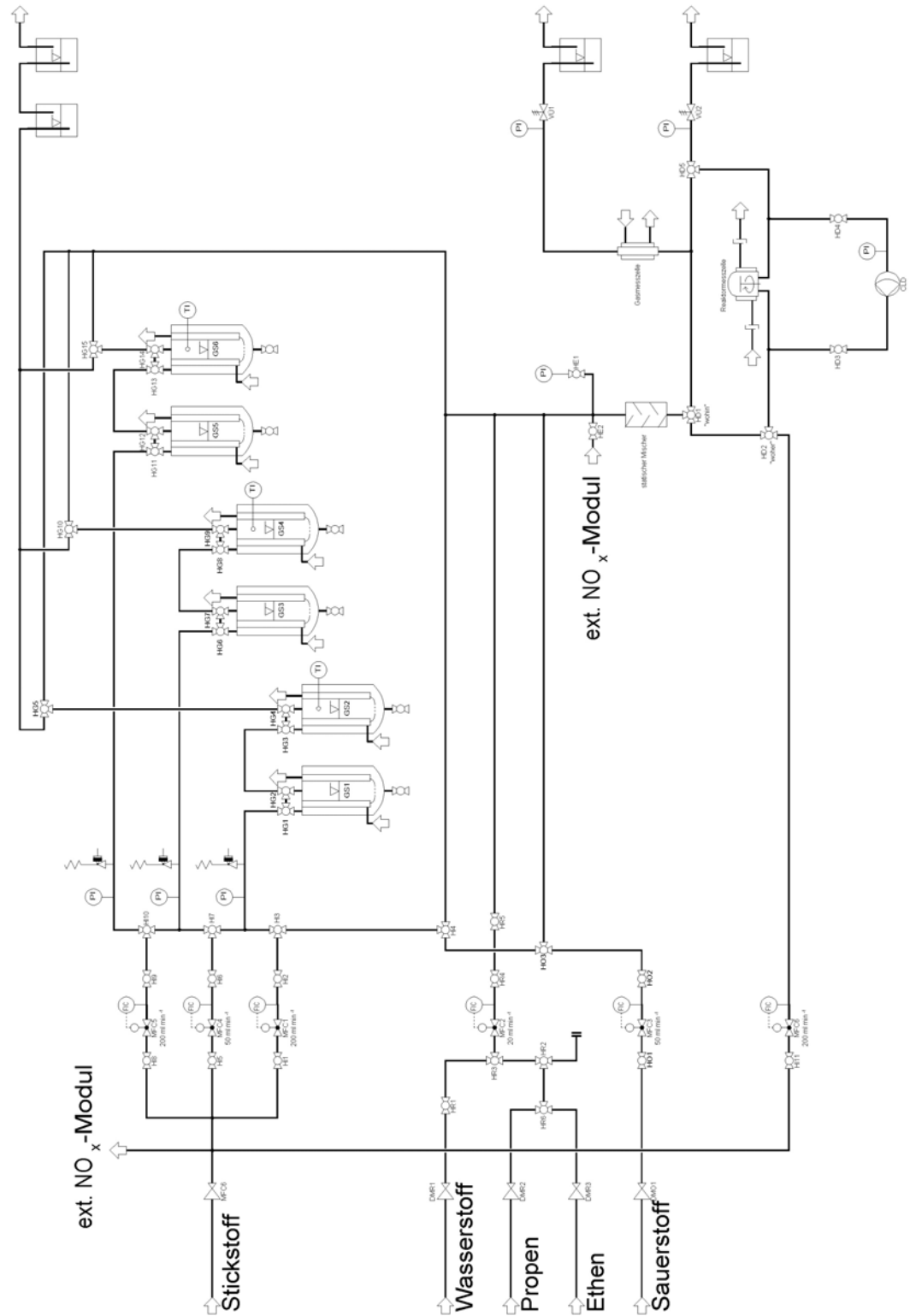


Abb. 3-6 Fließbild der DRIFTS-Apparatur.

3.4.2 Gasversorgung

Zur Gasversorgung der DRIFTS-Zelle stehen Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Ethen und Propen zur Verfügung. Darüber hinaus kann über weitere Anschlüsse eine mobile Gasversorgungseinheit (im Fließbild mit ext. NO_x-Modul bezeichnet) angeschlossen werden, mit der vier weitere Komponenten zugemischt werden können. An dieser Anlage stehen zweistufige Sättigersysteme [siehe Kap. 3.5.2] zur Verfügung durch die ein Trägergas mit Flüssigkeit beladen werden kann. Die Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern.

3.4.3 DRIFTS-Messapparatur

Die verwendete Messapparatur besteht aus einem FT-IR-Spektrometer FTS 175 C der Firma BIO-RAD, das über einen Computer mit Hilfe der WIN-IR-Software gesteuert wird. Der IR-Strahl wird über einen Spiegel in einen externen Probenraum gelenkt, in dem sich ein spezielles Spiegelsystem zur Aufnahme der DRIFT-Spektren befindet. In dieses Praying-Mantis-System ist eine spezielle Reaktionsmesszelle eingebaut, in der sich Reaktionen unter definierter Atmosphäre und Temperatur durchführen lassen und die somit besonders für die In-situ-Untersuchung geeignet ist. Das Spektrometer und der externe Probenraum werden mit kalt verdampftem Stickstoff (200 L h⁻¹) gespült, um Wasser und Kohlendioxid aus dem Strahlengang zu eliminieren.

3.4.4 DRIFTS-Reaktormesszelle

Die verwendete Reaktionskammer ist im Arbeitskreis von Prof. Vogel entwickelt und patentiert [Dro-2000] worden. Die besondere Bauweise ermöglicht es, in der Zelle zwei Probenbehälter aufzunehmen, die durch einen drehbaren Probenträger abwechselnd in den

IR-Strahlengang gebracht werden können. Eine Skizze der Messzelle ist in Abb. 3-7 zu sehen.

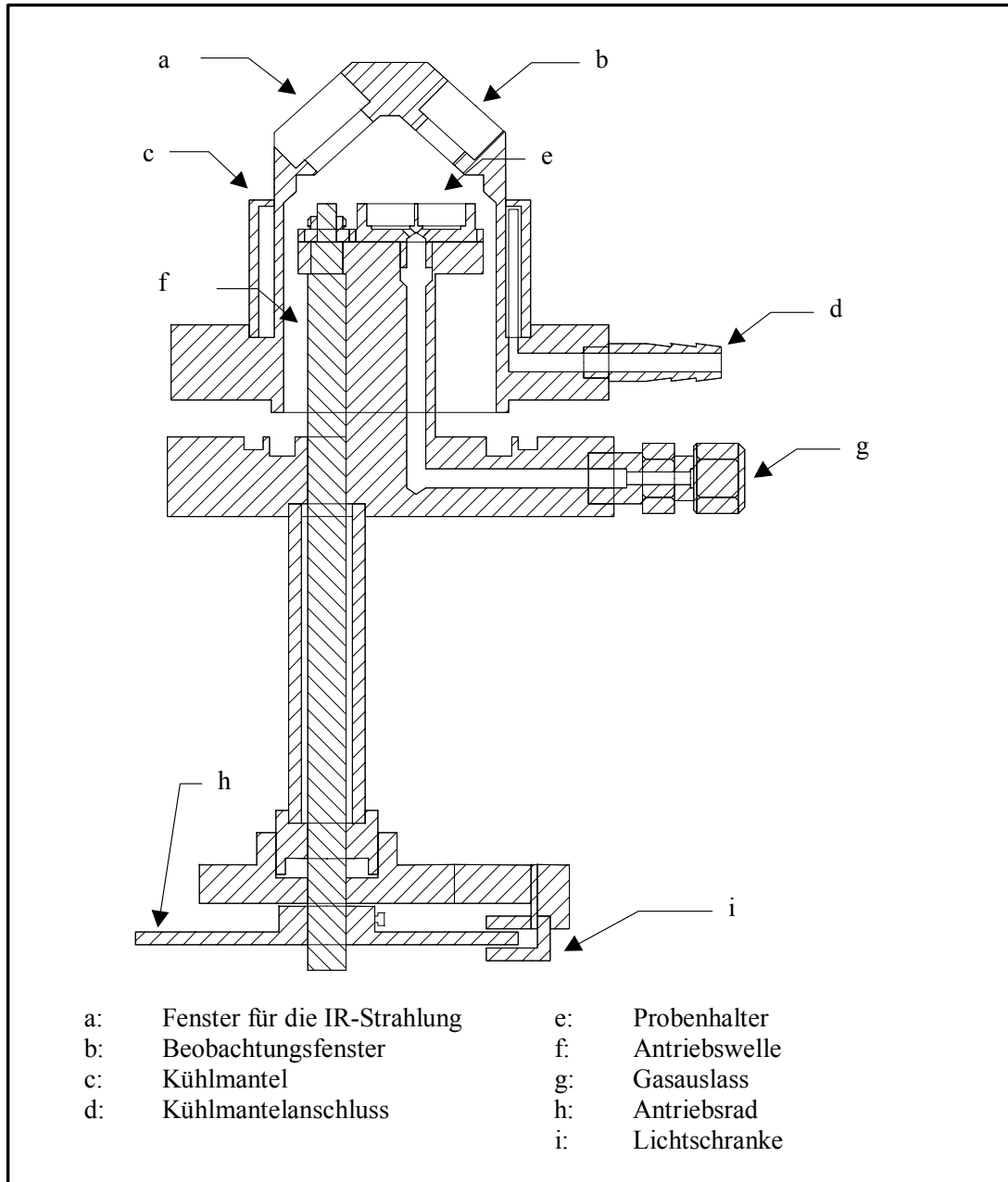


Abb. 3-7 Skizze des Ober- und Unterteils der Zelle im Querschnitt.

Dadurch, dass in die neuartige Reaktormesszelle Katalysatorprobe und Referenz gleichzeitig eingefüllt werden können, ist es möglich ein Hintergrundspektrum direkt unter Reaktionsbedingungen aufzunehmen. Dadurch können Absorptionsbanden der Gasphase und Absorptionsbanden, hervorgerufen durch eventuelle Beläge auf den Fenstern,

eliminiert werden. So ist es möglich Spektren zu erhalten, die ausschließlich eine reine Absorption des Katalysators und eventuell vorhandener Adsorbate zeigen.

Unter den Probenköpfchen befinden sich zwei Heizpatronen, die über einen Regler eine genaue Temperatureinstellung des Katalysators ermöglichen. Das Reaktionsgas wird über einen Anschluss am Boden der Reaktionskammer zugeführt und über einen zweiten Anschluss am Boden so abgeführt, dass es durch die Katalysator- und die Referenzschüttung strömt.

3.5 Der TG/DTA-MS-Versuchsstand

Für thermische Analysen wurde eine TG/DTA-Messstation verwendet. Diese wurde in Analogie zu der in Kap. 3.6 beschriebenen Versuchsanordnung mit einer Gasdosiereinheit aufgebaut und mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Somit stand eine Analysenmethode zur Verfügung, die neben einfachen thermischen Analysen ebenso die Durchführung von TP- und CP-Reaktionen ermöglicht. In diesem Fall werden als zu detektierende Größen Massen-, Temperaturänderungen sowie die Gasphasenzusammensetzung zeitaufgelöst verfolgt.

3.5.1 Fließbild der Anlage

Abb. 3-8 zeigt schematisch die Funktionsweise der Apparatur und Abb. 3-9 zeigt das Fließbild der gesamten Anlage.

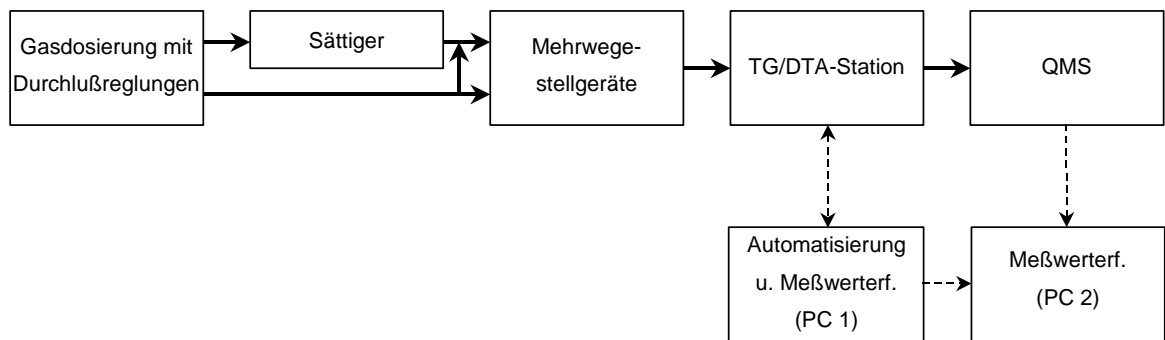


Abb. 3-8 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung transientscher Untersuchungen. Die Ansteuerung der TG/DTA-Station sowie die Messwerterfassungen wurden mittels Desktopcomputern (PC 1 u. 2) durchgeführt.

Die Apparatur besteht aus einer Gasversorgung, dem entsprechenden Sättigungssystem und dem analytischen Teil. Dieser setzt sich aus der Mikrowaage (TG/DTA-Messstation der Fa. Seiko, Typ: TG/DTA 220) für die TG/DTA Messungen und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS der Firma Hiden Analytical, Typ: HAL IV 301) zusammen.

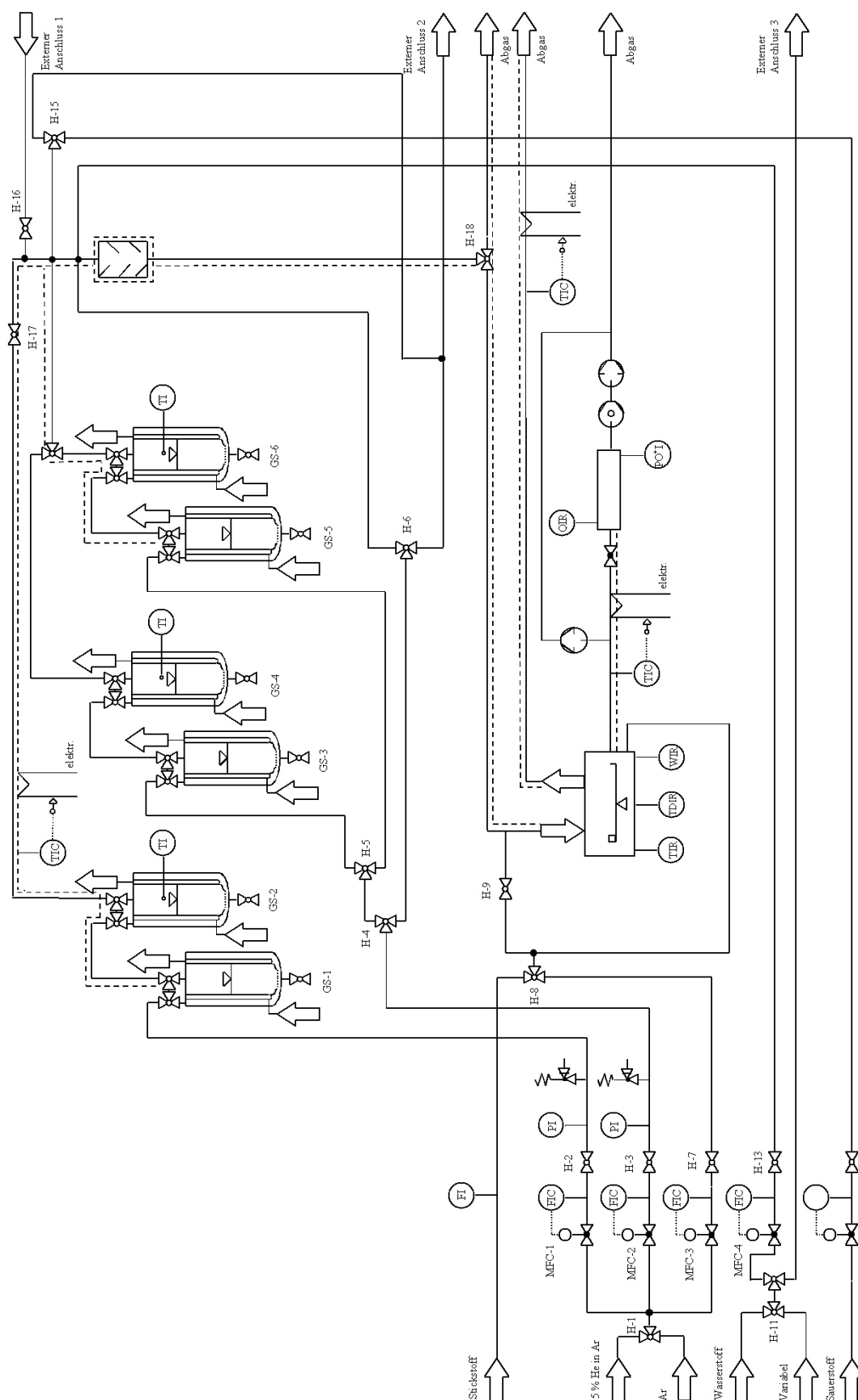


Abb. 3-9 Fließbild der TG/DTA-MS Anlage.

3.5.2 Die Gasversorgung und das Sättigungssystem

Die installierte Gasversorgung ermöglicht die Beschickung des Systems mit Inert- und Reaktionsgasen aus handelsüblichen Gasflaschen (siehe Abb. 3-9). Als Inertgas wird Argon mit einem 5%-igen Heliumanteil eingesetzt. Als zusätzliche Reaktionsgase stehen Wasserstoff und Sauerstoff zur Verfügung. Zwei weitere Anschlüsse sind je nach Bedarf variabel belegbar. Die Volumenströme der eingesetzten Gase werden mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern der Fa. Bronkhorst eingestellt. Diese wurden werkseitig auf Normbedingungen (0 °C, 1013 mbar, DIN 1343) kalibriert. Der tatsächlich eingestellte Volumenstrom wurde jeweils den Tagesbedingungen angepasst.

Das Kernstück der Reaktionsgasversorgung der TG/DTA-MS-Einheit bildet ein zweistufiges Sättigungssystem pro Komponente. Insgesamt stehen sechs Sättiger zur Verfügung. Es ermöglicht die Beladung des Inertgasstroms mit flüssigen Komponenten wie z. B. Wasser, Acrolein und Acrylsäure. Die Volumenanteile der aufgesättigten Substanzen werden über den Partialdruck, d.h. über die Temperatur der zweiten Stufe (T2) festgelegt. Das Prinzip des zweistufigen Sättigungssystems ist in Abb. 3-10 dargestellt.

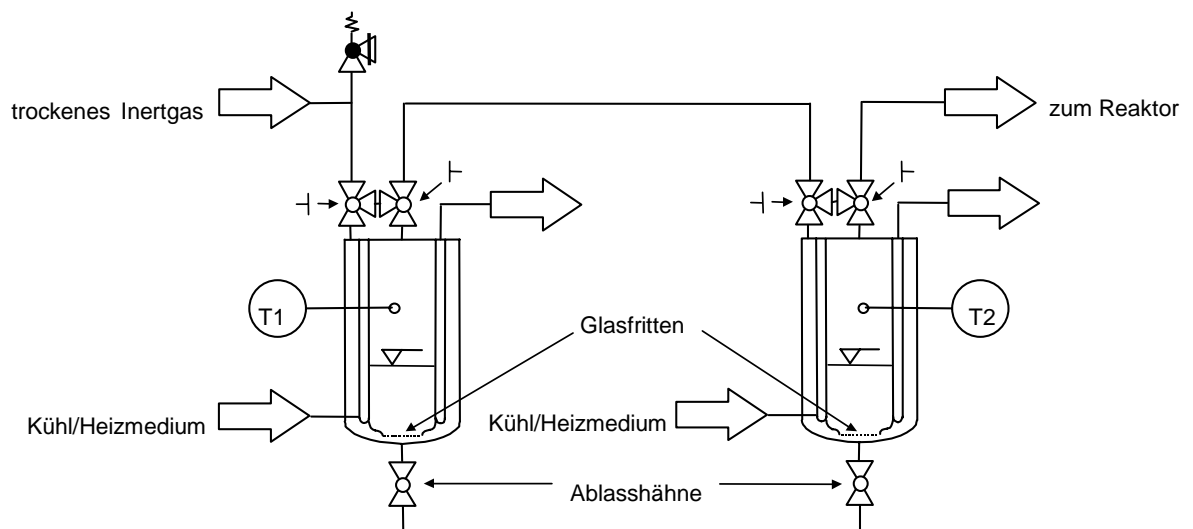


Abb. 3-10 Zweistufiges Sättigungssystem. Der Volumenanteil der aufgesättigten Substanz wird durch die Temperatur T2 der zweiten Stufe festgelegt.

Die Sättiger sind eine eigene Konstruktion und wurden in der Glasbläserei der TU Darmstadt hergestellt [Vog-1999]. Sie bestehen aus einem dreiwandigen Glasgefäß. Im Inneren befindet sich ein zylindrischer Hohlraum, der die entsprechende Flüssigkeit aufnimmt und mit Hilfe eines Kühl- oder Heizmediums thermostatisierbar ist. Das Kühl- oder Heizmedium fließt durch den inneren Ringspalt. Der innere, flüssigkeitsaufnehmende Hohlraum ist durch eine Glasfritte vom äußeren Ringspalt getrennt. Die Zuleitung des trockenen Inertgasstroms erfolgt in den äußeren Ringspalt. Das nachströmende Inertgas drückt die Flüssigkeit durch die Fritte in den inneren Hohlraum. Hat sich die Flüssigkeitssäule im Inneren vollständig aufgebaut, so perlt durch sie das Inertgas hindurch und belädt sich mit einem, der Temperatur T_1 entsprechenden Volumenanteil der Flüssigkeit. Die sich anschließende zweite Sättigungsstufe arbeitet bei niedrigerer Temperatur T_2 , welche die Einstellung des Gleichgewichts und dadurch eine vollständige Sättigung gewährleisten soll. Der theoretische Hintergrund und die Berechnungsgrundlage für die Inertgasströme wurde bereits bei Fehlings und Drochner [Feh-2000, Dro-2002] gegeben.

Eine vorzeitige Kondensation, die bei über Raumtemperatur gesättigten Substanzen wird durch das Beheizen der entsprechenden Leitungen und Absperrorgane verhindert. Aus gleichem Grund werden auch die Reaktionsgasleitung zur Thermowaage, sowie die Abgasleitungen und die Kapillare zum QMS beheizt. Hierdurch wird gleichzeitig die Gefahr einer Polymerisation von Substanzen wie Acrolein und Acrylsäure in den Leitungen minimiert.

3.5.3 Besonderheiten der TG/DTA-MS-Einheit

Die kommerziell erhältliche Thermowaage der Fa. Seiko (s. o.) wurde derart modifiziert, dass heterogene Gasphasenreaktionen unter In-situ-Bedingungen in der Waage durchgeführt und zusätzlich das entstehende Reaktionsgas online mit Hilfe eines Massenspektrometers (s. o.) zeitaufgelöst analysiert werden kann. Diese Kombination erlaubt die Durchführung transienter Untersuchungsmethoden, z. B. TP- und CP-Techniken, die eine direkte Verknüpfung der Vorgänge am Katalysator (Thermogramme)

mit dem Produktspektrum in der Gasphase (zeitaufgelöstes bzw. temperaturkorreliertes Massenspektrum) herstellen.

Die Analyse des Reaktionsgases mit einem Quadrupol-Massenspektrometer entspricht mit seinen hohen Scangeschwindigkeiten den Anforderungen, die bei dynamischen Vorgängen auftreten, besonders gut – eine gewünschte online-Analytik kann auf diese Weise realisiert werden. Da es im Vakuum betrieben wird (10^{-6} bis 10^{-9} Torr), benötigt es sehr geringe Probemengen (<1 mmol) und kommt auch von dieser Seite her den gegebenen Bedingungen sehr gut entgegen.

Im vorliegenden Fall wird das entstandene Reaktionsgas aus dem Reaktionsraum der Mikroströmungswaage direkt mit einem 1/16“-Edelstahlrohr abgezogen. Dieses ist im isotherm, bei 140 °C betriebenen Ofenraum-Gasauslass positioniert. Der Querschnitt wurde soweit durch eine Quetschung verringert, dass er für einen Volumenstrom von 10 mL min^{-1} Sauerstoff bei einer Druckdifferenz von 1 bar durchlässig ist. Die Länge der Leitung sollte so kurz wie möglich sein, um das Verweilzeitverhalten nicht zu beeinträchtigen. Der größte Teil des angesaugten Reaktionsgases wird durch die Drehschiebervakuumpumpe laminar abgesaugt. Ein Bruchteil des Gases tritt durch den Poralkörper des Gaseinlasssystems in den Rezipienten ein. Das Einlasssystem arbeitet entmischungsfrei. Dem eingesetzten QMS dient eine Glühkathode (Filament) als Elektronenquelle. Als Detektor dient ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) oder wahlweise ein Faraday-Auffänger.

Die Originalkonfiguration der TG/DTA-Station wird in den Arbeiten von Pastré und Lappas [Pas-1997, Lap-1997] beschrieben. Die vorgenommenen Modifikationen betreffen das Reaktionsgas- und Inertgaseinlasssystem sowie den Ofenverschluss und werden im Folgenden beschrieben.

3.5.4 Notwendige Modifikationen an der TG-Station

Durch die Integration des beschriebenen Gasdosiersystems (Kap. 3.5.2), können neben gasförmigen zusätzlich beliebige, unter Normalbedingungen flüssige Substanzen wie Wasser und ungesättigte Aldehyde sowie deren korrespondierenden Säuren (auch feste

Substanzen) in definierten und reproduzierbaren Konzentrationen dosiert werden. Gerade die letzt genannten Reaktanten bereiten im experimentellen Umgang in der Regel große Schwierigkeiten aufgrund ihrer Toxizität, Korrosivität und der ausgeprägten Tendenz zur Polymerisation. Hinzu kommen Kondensations- und Adsorptionseffekte in den Reaktionsgaszuleitungen sowie in der Thermowaage. Durch Modifikation des Reaktionsgasanschlusses und des Ofenverschlusses der Thermowaage ließen sich die genannten Probleme ausschalten. Ebenso konnte die sensible Messelektronik des Waagensystems (Abb. 3-11), die im unmittelbaren Kontakt mit dem Ofenraum (Reaktionsraum) steht, hinsichtlich der mitunter aggressiven und explosiven Atmosphäre durch eine geänderte Geometrie des Gaseinlasses geschützt werden. Weiterhin wurde der Einfluss von Strömungsinhomogenitäten in der Waage, von möglichen Wandeffekten bzw. von möglichen katalytisch wirkenden Bauteilen (z. B. Thermoelementen) eruiert und entsprechende Gegenmaßnahmen getroffen.

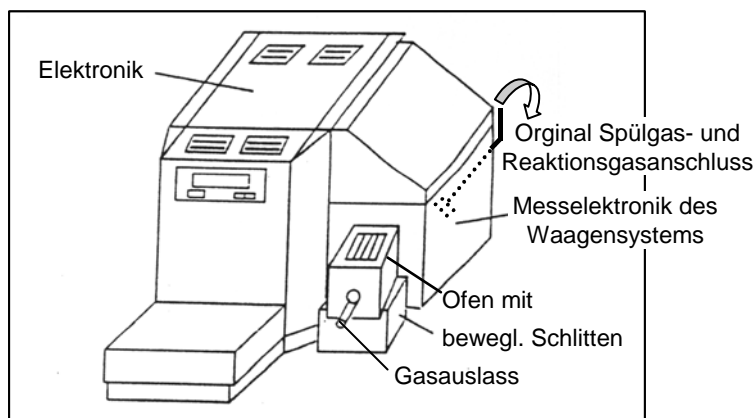


Abb. 3-11 Die wichtigsten Elemente der Thermowaage ab Werk in Frontansicht.

3.5.4.1 Änderungen der Gasanschlüsse

Wie schon erläutert ist das zentrale Element der Anlage die Mikroströmungswaage (vgl. Abb. 3-11). Sie besteht aus einem Bereich in dem die Messelektronik und die Aufhängung der Waagenarme untergebracht sind und einem auf- und zufahrbaren Schlitten, auf dem sich der beheizte Reaktionsraum befindet. Im Inneren der Thermowaage ist der Reaktionsraum über einen flexiblen Metallschlauch, der die Waagenarme umgibt, mit einem weiteren Hohlraum verbunden, in dem sich die Messelektronik befindet. Beide

Hohlräume sind, wenn geschlossen, von der Umgebung gasdicht abgeschirmt. Die reine Inertgaszufuhr erfolgt durch eine Zuleitung in den Hohlraum mit der Messelektronik hinein. Das Inertgas strömt von dort durch die gleiche Verbindungsrohre, in der auch die Waagenarme geführt werden, in den Ofenraum (Reaktionsraum) hinein.

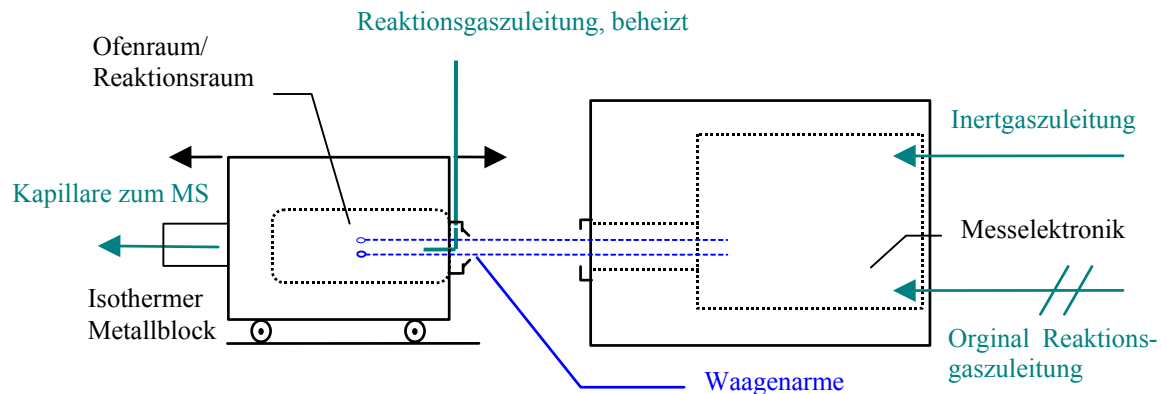


Abb. 3-12 Schema zur Modifikation der Gaszuleitungen in die TG-Station.

Aus dem Schema wird die sich ergebende Problematik ersichtlich, sofern man den originalen Reaktionsgasanschluss verwenden wollte. Zum einen fungiert dieser Hohlraum (ca. 2000 mL Rauminhalt) als „Gasspeicher“, der nach einem Wechsel der Reaktionsgaszusammensetzung die vorangegangenen Gaskomponenten zeitlich verzögert und langsam über längere Zeit wieder freisetzt und dementsprechend Messungen verfälscht, bei denen im Verlauf des Experiments die Gaszusammensetzung wechselt (siehe Verweilzeitverhalten in Kap. 3.5.5).

Zum anderen wird der Trägergasstrom mit flüssigen Komponenten weit über Zimmertemperatur gesättigt. Wenn nun diese Komponenten in die nicht beheizbaren Bereiche der Thermowaage vordringen, kondensieren sie wieder aus und verstärken das Problem der „Speicherfunktion“. Nicht beheizbar ist der Hohlraum mit der Messelektronik, die Verbindungsrohre und die Teile der Waagenarme, die aus dem Reaktionsofen herausragen. Sowohl eine Messung unter definierten Bedingungen wird verhindert, als auch einer Zerstörung der sensiblen Elektronikbereiche durch die aggressiven und polymerisierenden Reaktionskomponenten Vorschub geleistet.

Dieses Hindernis wurde mittels eines selbst konstruierten Verschlussmechanismus von Reaktions-/Ofenraum umgangen. Dadurch kann der original vorgesehene

Reaktionsgasanschluss stillgelegt werden. Dessen Funktion wird vom neuen Verschluss mitübernommen und wird im sich anschließenden Kapitel näher erläutert.

Ein weiterer Vorteil ist, dass der Inertgasstroms, der in Kombination mit dem Reaktionsgasstrom für einen insgesamt konstanten Volumensstrom von 100 mL min^{-1} sorgt, weiterhin den Elektronikbereich durchspült und somit eine Rückkonvektion vom Ofenbereich verhindert.

Abschließend muss noch die Positionierung der MS-Kapillare im isothermen beheizten Ofen-/Reaktionsgasauslassbereich angesprochen werden. Hierbei gilt es zwei Ansatzpunkte gegeneinander abzuwägen. Positioniert man die Kapillare, wie gezeigt, so ist die MS-Nachweisgrenze gegebenenfalls zu grob um katalytische Prozesse mit geringer Aktivität über die MS-Analytik zu registrieren. Die Probeneinwaage ist nämlich durch die vorgegebene Geometrie der Probenhalter auf $200 \mu\text{L}$ begrenzt. Positioniert man die Kapillare direkt in die „Produktgasfahne“ der Katalysatorprobe, so ergibt sich eine empfindlichere MS-Analytik. Erkauft wird dieser Vorteil durch verfälschte Ergebnisse bei der Durchführung von Temperaturprogrammen und scheidet als wirkliche Alternative praktisch aus.

Die Ursache hierfür ist bei der Turbomolekularpumpe des Massenspektrometers zu suchen. Die Leistung der Pumpe und das damit maximal erreichbare Vakuum ist stark von der Masse der Gasmoleküle und demzufolge von der Zusammensetzung des Gasgemisches abhängig. Beim Durchlaufen der Temperaturrampe (bei der Positionierung im Ofenraum), die sich immerhin über einen Temperaturbereich von etwa $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erstreckt, ändert sich die Dichte der Gasmischung vor der Kapillare und damit der Druck, der im Massenspektrometer herrscht. Im vorliegenden Fall steigt der Druck mit der Temperatur (bis zu $2 \cdot 10^{-7}$ Torr im Temperaturbereich zwischen 50 und $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Da aus der MS-Intensität mittels Gl. 3-19 bzw. Gl. 3-20 in Kap. 3.6.5 (Online Berechnung der Volumenanteile) die Volumenanteile der einzelnen Komponenten relativ zum Heliumstandard berechnet werden, ist hierdurch eine temperaturabhängige Drift bei der Berechnung der Volumenkonzentrationen der Gase gegeben. Durch die stattfindende Druckänderung werden Komponenten mit einem intensiveren Signal relativ zum Argonstandard stärker beeinflusst als andere.

3.5.4.2 Änderung des Ofenverschlusses

Im Inneren der Thermowaage endet der Reaktionsraum (zylinderförmiger Keramikofen) in einem Keramik-Metallübergang mit planarem Abschluss. Dieser dichtet im geschlossenen Zustand mittels eines Gummiringes und eines ebenfalls planaren Gegenstücks an der Verbindungsrohre (Kap. 3.5.4.1). Sie umschließt die Waagenarme und ist mit dem Hohlraum verbunden, in dem sich die Messelektronik befindet bzw. über den die Inertgaszufuhr erfolgt (siehe Abb. 3-12).

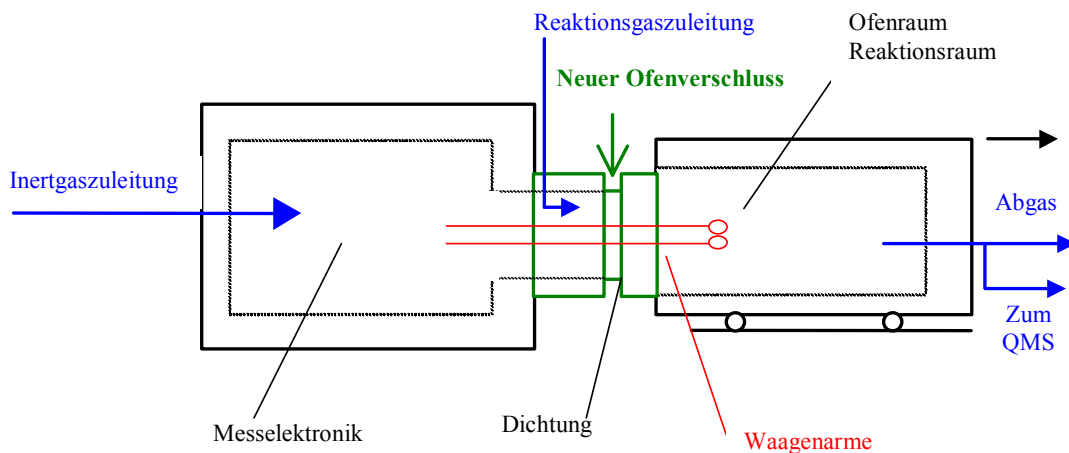


Abb. 3-13 Position des modifizierten Ofenverschlussmechanismus.

Der Verschlussmechanismus (in Abb. 3-13 grün dargestellt), der dafür Sorge trägt, den beweglichen Ofenraum (auf- und zufahrbaren Schlitten) mit dem stationären Messelektronikbereich gasdicht zusammenzuführen, musste aufgrund der im vorhergehenden Kapitel genannten Gründen neu konzipiert werden. Da er die Funktion der Reaktionsgaszuführung mit übernimmt, muss er dementsprechend beheizbar sein.

Eine Querschnittszeichnung des Ofenverschlusses ist in Abb. 3-14 skizziert.

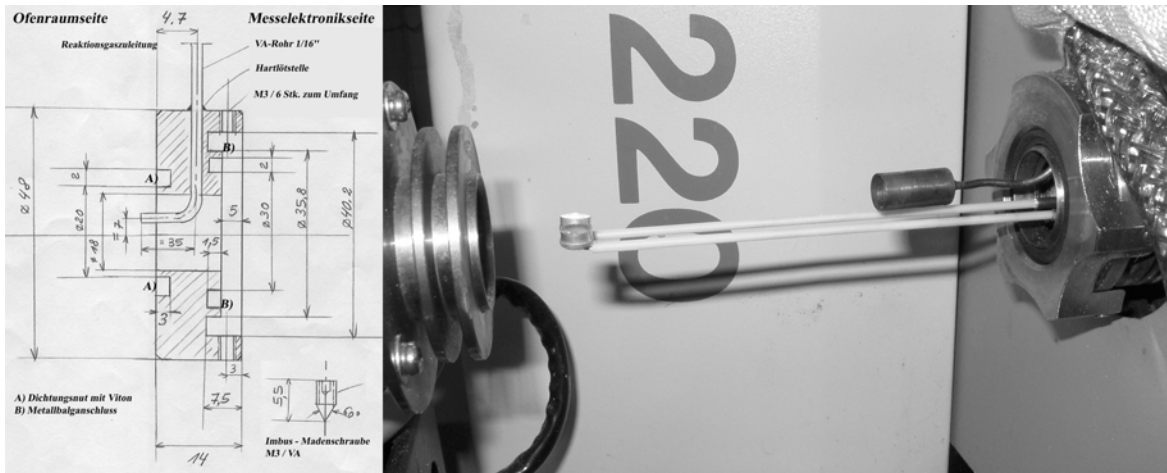


Abb. 3-14 Querschnittszeichnung des modifizierten Ofenverschlusses.

Der Gummiring als Dichtungsstück wurde durch aufgeschäumtes Viton[®] ersetzt. Ein planarer Metallring, in dessen Nut das Viton[®] sitzt, übernimmt die Dichtungsfunktion. Dieser Dichtungsring erhält durch einen mit Madenschrauben fixierten Wellenrohrkompensator eine elastische Verbindung zum stationären Teil der Thermowaage. Als Gegenstück zur Dichtungsnut dient ein konischer Zentrierring an der Ofenseite. Außerdem wurde der Querschnitt der Öffnung zum Messraum durch einen Metallring verkleinert, um die Gefahr einer Rückkonvektion von Reaktionsteilnehmern in den Messraum durch eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases über den Querschnitt zu minimieren (vgl. Verweilzeitverhalten Kap. 3.5.5).

3.5.4.3 Übertragung der Thermogramme

Zur Auswertung der gemessenen Thermogramme im ASCII-Datenformat ist es notwendig, die Daten von der Seiko SSC 5200H Disk Station (eigenes, nicht kompatibles System) auf einen MS-DOS kompatiblen Computer zu übertragen. Hierfür kam eine serielle Übertragung zur Anwendung (über den Aufbau des Kabels, Vorgehensweise und Parametereinstellungen siehe Anhang Kap. 9.1.2).

Das Kabel wird mit dem Ausgang DS der Disk Station und der seriellen Schnittstelle COM1 eines PC's verbunden. Zur Aufzeichnung der Daten an dem MS-DOS-Computer

dient ein beliebiges Programm, das in der Lage ist Daten von der seriellen Schnittstelle entgegen zu nehmen, z. B. Microsoft[®] Hyperterminal.

3.5.4.4 Übertragung des Temperatursignals an das MS-Interface

Um eine Korrelation von Thermogrammen und zeitaufgelösten Massenspektren auch auf Temperaturbasis zu ermöglichen, ist es nötig als zusätzliche Variable zum Massenspektrum die Temperatur der Mikroströmungswaage zeitaufgelöst aufzuzeichnen. Die Aussagekraft von TP-Experimenten mit der Strömungswaage wird weiter gesteigert. Die Identifizierung von temperaturabhängigen Prozessen wird erleichtert bzw. ermöglicht.

Die verwendete TG/DTA-Analytik und das Massenspektrometer sind lediglich über eine 1/16 Zoll Leitung für die Reaktionsabgase verbunden. Die beiden Geräte und die mit ihnen verbundenen Computer zur Auswertung der Daten besitzen keinen Datenaustausch. Daher ist es nicht möglich die Temperatur im Ofen der Thermowaage direkt in digitaler Form zu übernehmen. Die Temperatur kann allerdings in Form eines analogen Spannungssignals auf der Rückseite der Waage ausgelesen werden. Das Spannungssignal umfasst einen Bereich von 0 bis 5 V. Über eine in dem Interface abgelegte konfigurierbare Funktion kann die gemessene Spannung in andere, der Spannung proportionale physikalische Größen, umgerechnet werden. Da, wie sich während der Kalibrierung zeigte, der Zusammenhang zwischen Spannung und Temperatur aber nicht linear ist, wurde auf diese Funktion verzichtet und die Spannung direkt gemessen. Zum Ablauf der notwendigen Prozedur und der MS- Interface-Konfiguration siehe im Anhang Kap. 9.1.2.

Laut Angaben des Herstellers der Thermowaage entspricht eine Temperatur von -50 °C einem Spannungssignal von 720,2 mV und eine Temperatur von 1700 °C einem Spannungssignal von 4999,91 mV. Wie erwähnt ist die Spannung nicht der Temperatur linear proportional. Um das Spannungssignal mit einer Temperatur korrelieren zu können, wurde eine Kalibrierung im Temperaturbereich von 30 bis 1010 °C durchgeführt. Der Ofen wurde mit einem Temperaturprogramm in Schritten von 20 K aufgeheizt und die Temperaturen für jeweils 15 min konstant gehalten, um ein mögliches Einschwingverhalten des PID-Reglers abzuwarten. Aus den tatsächlich abgelesenen

Temperaturen an der Thermowaage und der zugehörigen aufgezeichneten Spannung wurde eine Kalibrierkurve erstellt. Das Ergebnis der Kalibrierung kann folgender Abb. 3-15 entnommen werden.

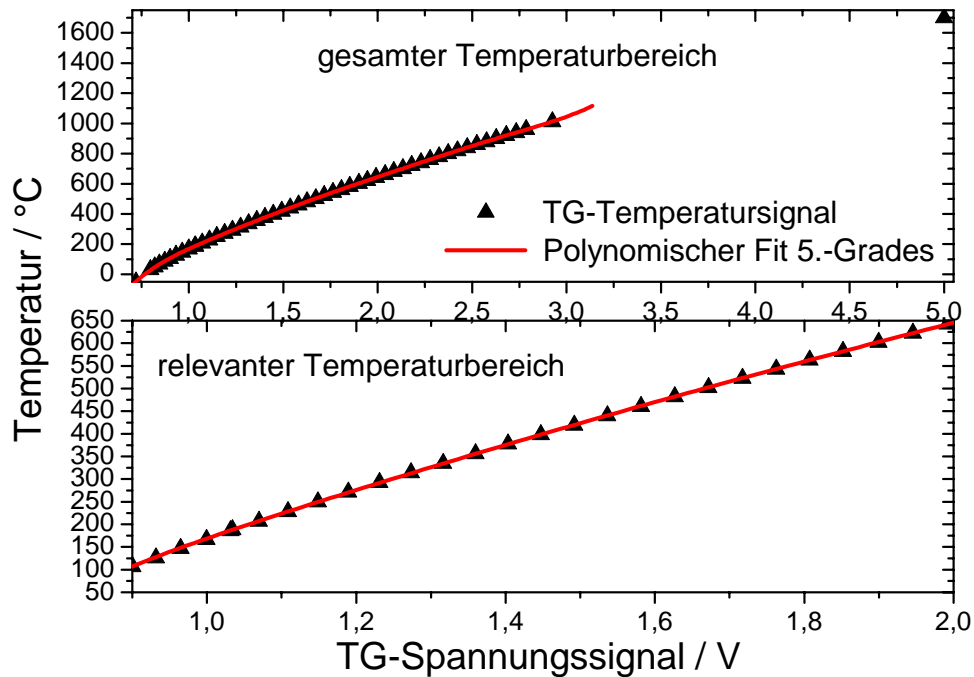


Abb. 3-15 Temperatur-Spannung-Kalibrierkurve mit verwendetem polynomischen Fit.

Um den Spannungsverlauf im für die Messungen relevanten Temperaturbereich möglichst ideal abzubilden, wurde eine rein empirische Anpassung an ein Polynom 5. Grades vorgenommen. Das erhaltene Polynom hat folgendes Aussehen:

$$\frac{T}{^{\circ}\text{C}} = A + B_1 \cdot \frac{U}{\text{V}} + B_2 \cdot \left(\frac{U}{\text{V}}\right)^2 + B_3 \cdot \left(\frac{U}{\text{V}}\right)^3 + B_4 \cdot \left(\frac{U}{\text{V}}\right)^4$$

Folgenden Parameter wurden angepasst:

Parameter	Wert / Einheit
T	Temperatur / °C
U	Spannung / V
A	-709,42126
B ₁	1229,07394
B ₂	-458,29373
B ₃	110,8134
B ₄	-9,80877

Mit diesem modifizierten System einer seriellen Kopplung von der TG/DTA- mit der QMS-Analytik steht eine leistungsfähige Methode für transiente In-situ-Charakterisierungen von Katalysatoren zur Verfügung. Der Einsatz dieser instationären Messtechnik hat sich als zusätzliches Instrument bei der Untersuchung von Festkörpern, die als Präparationszwischenstufen auftreten (vgl. Kap. 4.5) und bei der Aufklärung von Katalysemechanismen am Mo/V/W-Mischoxidsystem mit Acrolein und H₂ besonders bewährt [Kun-2003].

Durch eine Kombination der MS-Analytik mit einer Thermowaage können Zusatzinformationen über die Vorgänge am Katalysator in situ gewonnen werden, die die einzelnen Methoden für sich genommen nicht liefern.

3.5.5 Verweilzeitverhalten der Thermowaage

Für eine zuverlässige Interpretation der zeitaufgelösten Massenspektren und deren Zuordnung zu den entsprechenden TG/DTA-Datensätzen ist es notwendig, das Verweilzeitverhalten der verwendeten Reaktionsanordnung zu kennen.

Dieses hängt u. a. von der Geometrie des verwendeten Reaktortyps und fluiddynamischen Größen ab. Die beiden Grenzfälle des Verweilzeitverhaltens werden als ideales Strömungsrohr (Pfropfenströmung) und idealer Rührkessel (vollständige Rückvermischung) bezeichnet. Die Realität liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen und kann mathematisch mit dem Dispersionsmodell beschrieben werden [Bae-1987, Mül-1998].

Das Verweilzeitverhalten wird zweckmäßig mittels Verdrängungsmarkierungen untersucht (Abb. 3-16). Hierbei erfolgt am Reaktoreingang ein sprunghafter Konzentrationswechsel bezüglich einer inerten Markierungssubstanz (M).

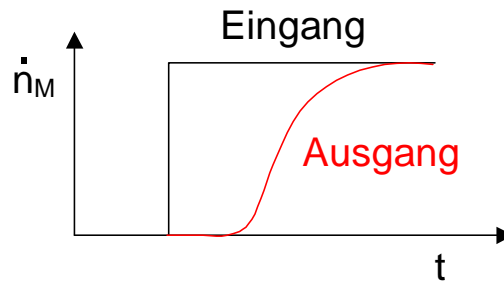


Abb. 3-16 Prinzip einer Verdrängungsmarkierung.

Auf experimentellem Weg ergibt sich die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ durch Division des Stoffmengenstroms an Markierungssubstanz am Reaktoreingang (\dot{n}_{0M}) mit dem am Reaktorausgang (\dot{n}_M):

$$F(t) = \frac{\dot{n}_M}{\dot{n}_{0M}} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Bei konstanten Versuchsbedingungen und unter Annahme eines idealen Gasverhaltens ist der Stoffmengenstrom direkt proportional zum Volumenanteil, so dass $F(t)$ aus den gemessenen Volumenanteilen an Markierungssubstanz (φ_M) ermittelt werden kann:

$$F(t) = \frac{\frac{p \cdot \dot{V} \cdot \varphi_M}{R \cdot T}}{\frac{p \cdot \dot{V} \cdot \varphi_{0M}}{R \cdot T}} = \frac{\varphi_M}{\varphi_{0M}} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Die mittlere Verweilzeit τ zwischen dem Ort, an dem der Konzentrationswechsel erfolgt, und dem Analysenort ergibt sich durch Integration der Umkehrfunktion der Verweilzeitsummenkurve [Fit-1989].

$$\tau = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^\infty (1 - F(t)) dt$$

Gl. 3-7

Wie in Kap. 3.5.4 erläutert besteht die TG-Station aus zwei durchströmten Teilen:

- 1) Den ersten Teil bildet die Messelektronikzelle. Durch diese strömt nur das Inertgas, welches notwendig ist, um einen konstanten Gesamtvolumenstrom (Inertgas + Reaktionsgas) von 100 mL min^{-1} zu gewährleisten und eine Rückkonvektion des Reaktionsgases in diesen Bereich zu verhindern. Sofern sich noch andere, nicht erwünschte Gaskomponenten (z. B. O_2 oder N_2) in dem ca. 2 L großen Volumen befinden, wird das Verweilzeitverhalten zur verlässlichen Durchführung von instationären Experimenten dementsprechend interessant. Zum Beispiel nach längeren Öffnungszeiten des Ofenraums durch Befüllung können Luft und Feuchtigkeit in diesen Bereich vordringen. Besonders bei der Anwesenheit eines internen Gasstandards für die quantitative MS-Dateninterpretation, wie im vorliegenden Fall (Inertgas = 5 % (L L^{-1}) He in Ar), muss diesem Umstand besonders Rechnung getragen werden. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, ist die Kenntnis über das Verweilzeitverhalten des gesamten Aufbaus eine Voraussetzung (Messelektronikzelle + Ofenraum).
- 2) Für die eigentlichen Reaktionsgasuntersuchungen ist ausschließlich das Verweilzeitverhalten vom Ofenraum zu berücksichtigen.

Beide beschriebenen Fälle wurden mittels Verdrängungsmarkierungen untersucht. Das experimentell gefundene Verhalten wird in den beiden folgenden Kapiteln beschrieben.

3.5.5.1 Verweilzeitverhalten des gesamten Aufbaus (Messelektronikzelle und Ofen)

Für die Verdrängungsmarkierung wurde der Intergasstandard (5 % (L L^{-1}) He in Ar als Markierungssubstanz verwendet und das He-Signal mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet. Das betrachtete Volumen befindet sich zwischen dem Inertgasanschluss und der Position der Kapillare, die zum MS führt (vgl. Abb. 3-13). Zuvor wurde die gesamte

Anlage mit kaltverdampftem Stickstoff restgasfrei gespült. Das Ergebnis der Verdrängungsmarkierung ist in Abb. 3-17 grafisch zusammengefasst.

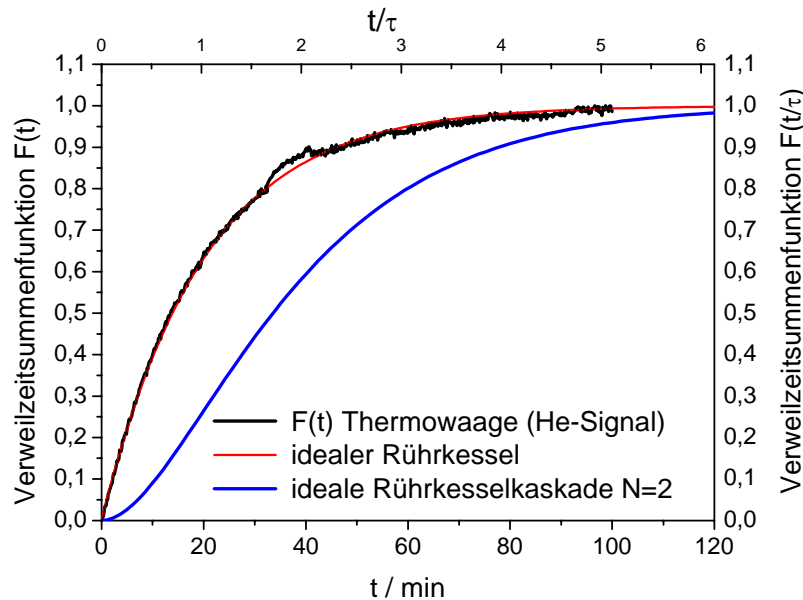


Abb. 3-17 Verweilzeitsummenkurve der gesamten TG-Station aus einer Verdrängungsmarkierung mit 5 % (L L^{-1}) He in Ar bei 200 °C; 1 bar; 100 mL min^{-1} ; $\tau = 20 \text{ min}$.

Für die Auswertung kommt Gl. 3-7 zur Anwendung. Es ergibt sich eine mittlere Verweilzeit τ von 20 min. Der Kurvenverlauf entspricht praktisch dem Verweilzeitverhalten eines idealen Rührkessels mit einem Gesamtvolumen von 2 L. Zum Vergleich ist das Verweilzeitverhalten einer idealen Rührkesselkaskadenanordnung mit zwei Reaktor-Einheiten und einem Gesamtvolumen von 2 L mit dargestellt.

Hieraus wird ersichtlich, wie wichtig es ist, die Apparatur kontinuierlich mit dem Inertgasstandard bzw. kaltverdampften Stickstoff zu spülen. Das Volumen des Elektronikraums stellt einen potentiell großen Speicher dar, der, besonders wenn Luftfeuchtigkeit eindringt (ohne ständige Spülung) und sich an kalten Bauteilen niederschlägt, seine störende Gasfracht von Messbeginn an mit der Zeit abgibt und so die Messungen verfälscht.

3.5.5.2 Verweilzeitverhalten des Reaktionsraums (Nur Ofen)

Eine analoge Verdrängungsmarkierung wurde mit dem Reaktionsofen durchgeführt. Dieses Ergebnis ist bei Auswertung der zeitaufgelösten MS-Daten relevant. Das betrachtete Volumen der Anlage liegt zwischen dem Reaktionsgasanschluss und der Position der Kapillare, die zum MS führt. Für die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens kam das Dispersionsmodell zur Anwendung:

Dispersionsmodell

Zur mathematischen Beschreibung des Verweilzeitverhaltens realer Reaktoren werden üblicherweise das Kaskaden- oder das Dispersionsmodell herangezogen [Bae-1987, Mül-1998]. Letzteres beschreibt die Abweichungen von der Idealität mittels eines Dispersionsterms. Aus dem Dispersionsmodell ergibt sich für die Verweilzeitverteilung in dimensionsloser Form ($E(\theta)$) die folgende analytische Lösung.

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta}} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2 \cdot Bo}{4 \cdot \theta} \right] \quad \text{mit} \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{Gl. 3-8}$$

θ : normierte Zeit

t : Zeit

τ : Verweilzeit

Diese beinhaltet die sogenannte Bodensteinzahl (Bo), die formal dem Quotienten aus der Strömungsgeschwindigkeit (w) und dem relativ auf die Reaktorlänge (L) bezogenen, axialen Dispersionskoeffizienten (D_{ax}) entspricht (Gl. 3-9). Sie dient als Kriterium für die Einstufung bzw. Charakterisierung von Reaktoren. Der Grenzwert für Bo gegen unendlich entspräche einem idealen Rohrreaktor und umgekehrt, für Bo gegen null, einem idealen Rührkessel.

$$Bo = \frac{w \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Die Verweilzeitsummenfunktion $F(\theta)$ erhält man durch Integration der Verweilzeitverteilung über die normierte Zeit.

$$F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta$$

Gl. 3-10

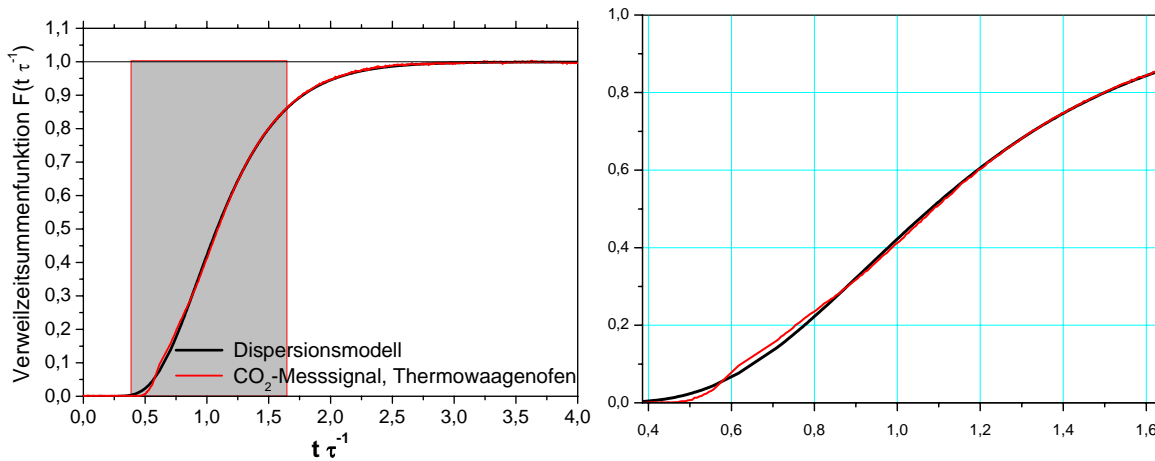


Abb. 3-18 Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$ der gesamten TG-Station aus einer Verdrängungsmarkierung mit 10 % (L L^{-1}) CO_2 in Ar bei 200 °C; 1 bar; 100 mL min^{-1} ; $\tau = 0,445 \text{ min}$, $\text{Bo} = 13$.

Eine experimentell ermittelte und die dazu gehörende simulierte Verweilzeitsummenkurve sind exemplarisch in Abb. 3-18 dargestellt. Der Reaktionsraum/Ofenraum der Thermowaage zeigt eine mittlere Verweilzeit von $\tau = 0,445 \text{ min}$ bei einer Bodensteinzahl von $\text{Bo} = 13$. Dies entspricht eher dem Verhalten einer Rührkesselkaskade als dem eines idealen Rohrreaktors.

Als Konsequenz ergibt sich hieraus für die Ergebnisinterpretation der MS-Daten aus der TG/DTA-Kopplung für eine instationäre Reaktionsführung ein qualitativer Charakter. Denn bei der Zuordnung der MS-Antworten zu den TG/DTA-Prozessen muss das gefundene Verweilzeitverhalten berücksichtigt werden, diese werden dementsprechend über einen breiteres Zeitfenster „verschmiert“ und können sich je nach TP-Reaktionsführung überlagern.

3.6 Reaktor für instationäre Messungen

Die instationäre Reaktionsführung ist eine spezielle In-situ-Methode, die sich besonders zur Untersuchung von heterogen-katalysierten Reaktionen eignet. Sie dient u. a. dazu, die Funktionsweise des katalytischen Systems bzw. der aktiven Zentren zu verstehen. Insbesondere zur:

- Aufklärung von Reaktionsmechanismen
- Bestimmung von Schätzwerten der kinetischen Parameter
- Auswahl von Reaktionsmodellen (Modelldiskriminierung)

Das Prinzip besteht darin, einem im stationären Zustand befindlichen heterogenkatalysierten Reaktionssystem eine zeitabhängige Störfunktion aufzuprägen und die Antwortfunktion zeitaufgelöst zu analysieren (vgl. Kap.5.1). In diesem Zusammenhang besteht die experimentelle Herausforderung eben darin diese Störfunktion möglichst ideal zu gestalten. Außerdem sollte die gewählte Analytik eine hohe Zeitauflösung besitzen, um die Antwortfunktion detailliert zu erfassen. Gerade katalytische Prozesse (gasphasen Partialoxidation u. a.) spielen sich in Zeitfenstern von wenigen Millisekunden ab. Ist nun die zeitliche Auflösung der Analytik zu grob, gehen u. U. essentielle Informationen der Antwortfunktion über den Reaktionsmechanismus verloren [Feh-2002]. Aus diesem Grunde muss eine bereits bestehende Anlage, die grundsätzlich zur Durchführung von transienten Untersuchungen konzipiert worden ist, auf jedes Reaktionssystem spezifisch adaptiert und weiterentwickelt werden.

Der im Folgenden beschriebene Versuchsaufbau berücksichtigt die oben aufgeführten Kriterien. Er ermöglicht die Durchführung unterschiedlicher, transienter Experimente an Festkörperproben und beinhaltet ein Automatisierungskonzept, mit dem verschiedene Temperatur- und Konzentrationsprogramme vorgegeben und miteinander kombiniert werden können. Erweitert wird die Flexibilität der Anlage durch ein variables Gasdosiersystem, eine Online-Analyse und -Auswertung. Die Wahl der eingesetzten Reaktanten ist nicht nur auf Gase beschränkt, da mittels Sättigersysteme auch flüssige

Substanzen gasförmig dosiert werden können. Eine detaillierte und vertiefende Beschreibung des Gesamtkonzeptes (MSR-Technik, Verweilzeitverhalten, Analyse und Messwerterfassung, Kalibrierung und Online-Bestimmung der Volumenanteile) sind in Arbeiten von Fehlings und Drochner umfassend beschrieben [Feh-2000, Dro-2002]. Theoretisch weiterführende Aspekte zur online Volumenanteilbestimmung und zur Erfassung der Messwerte sowie eine grundlegende Funktionsbeschreibung findet sich bei Drochner. Nachfolgend wird eine Zusammenfassung des Grundkonzeptes gegeben, welches hinter dem Anlagenaufbau steht.

3.6.1 Herstellung der Gasmischungen

Die Zufuhr der einzelnen Gaskomponenten erfolgt aus handelsüblichen Gasstahlflaschen. Zur Dosierung werden thermische Massendurchflussregler der Fa. Bronkhorst eingesetzt, die sich für die Einstellung von Kleinstvolumenströmen eignen. Diese sind werkseitig auf Normalbedingungen (0 °C, 1013 mbar, DIN 1343) kalibriert, d. h. bei den angegebenen Volumenströmen handelt um Normvolumenströme. Sollwertvorgabe und Istwerterfassung werden mittels Personal-Computer (PC 1 in Abb. 3-20) und entsprechenden Schnittstellenkomponenten vorgenommen.

Mittels der im Fließbildausschnitt (Abb. 3-19) dargestellten Gasdosierung können sechs verschiedene Gassorten gleichzeitig über fünf Durchflussregelungen und einen Schwebekörperdurchflussmesser zugeführt werden. Ein Teil der dosierten Gase kann zur Aufsättigung mit flüssigen Reaktanten in den Sättigern verwendet werden (siehe Abb. 3-21). Die Funktionsweise des Sättigersystem wurde schon im Abschnitt „Der TG/DTA-MS-Versuchsstand“ in Kap. 3.5.2 erläutert.

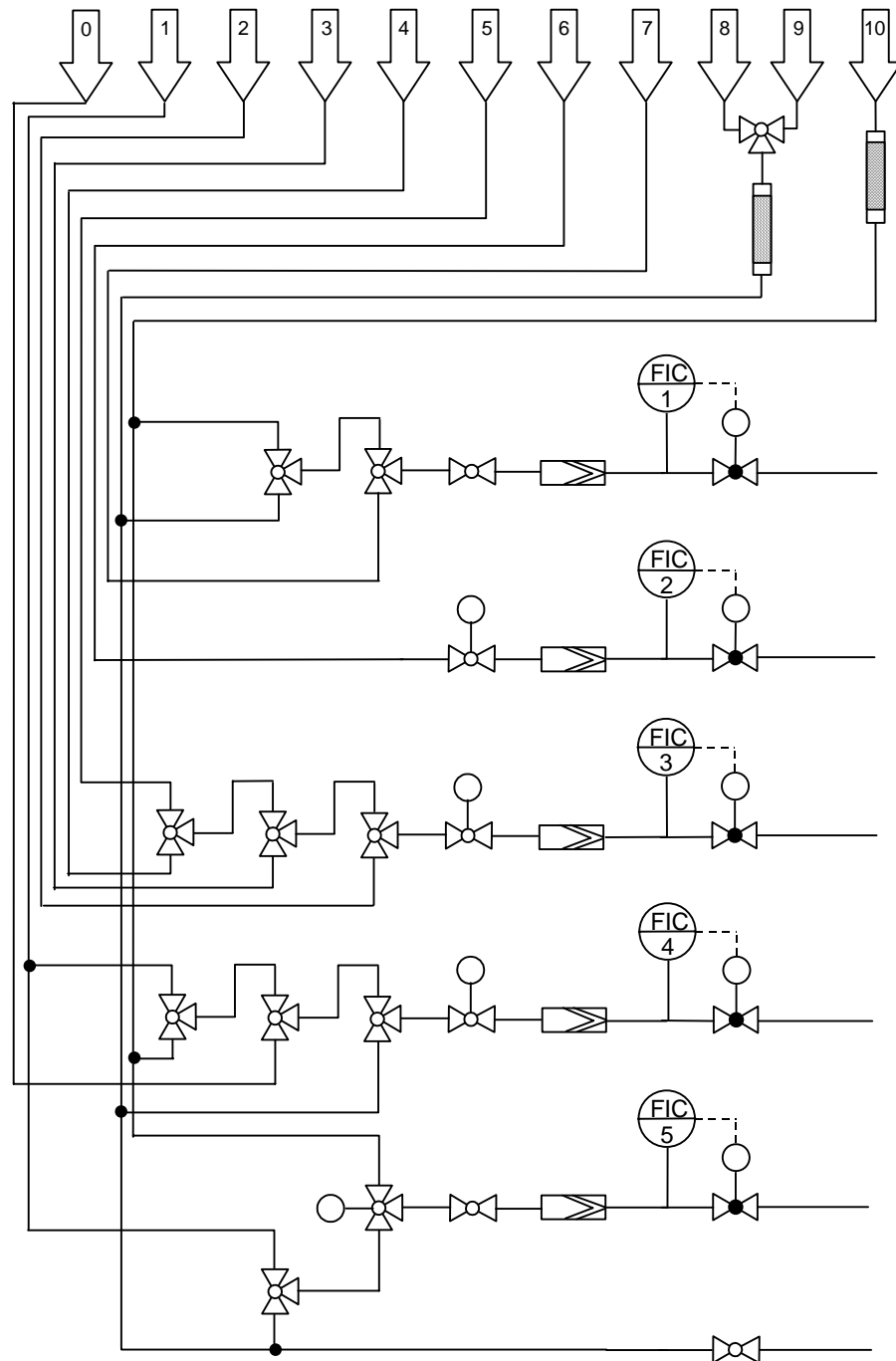


Abb. 3-19 Fließbildausschnitt der Gasdosierung aus der Anlage zur Durchführung transientscher Untersuchungen.

3.6.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau lässt sich in unterschiedliche Einheiten gliedern. Vor dem Reaktor befinden sich Dosiersysteme zur Herstellung unterschiedlicher Gasmischungen. Diese werden über eine Anordnung von Mehrwegeabsperrorganen dem Reaktor zugeführt. An dessen Ausgang wird kontinuierlich ein Teil des Gasstromes zur QMS-Analyse abgeführt. Abb. 3-20 zeigt das Schema der Versuchsanlage (vgl. analoges Schema des TG/DTA-MS Versuchsstands in Abb. 3-8).

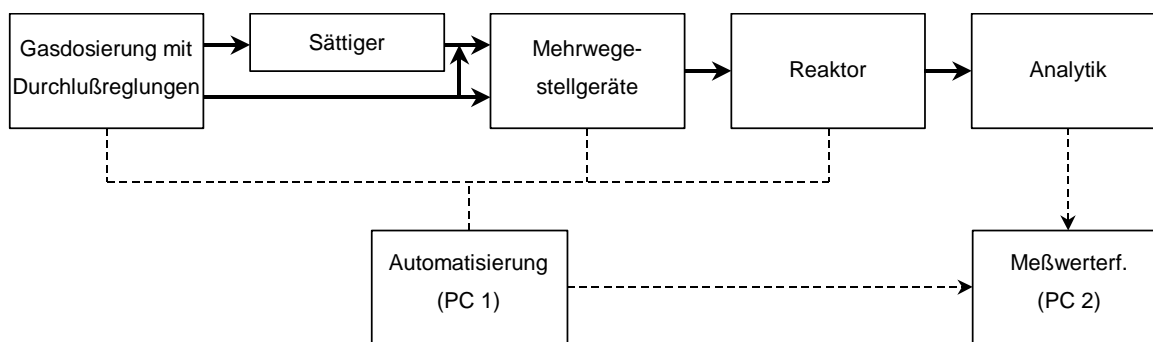


Abb. 3-20 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung transientscher Untersuchungen. Die Automatisierung und Messwerterfassung werden mittels Personalcomputern (PC 1 und 2) durchgeführt.

Eine Übersicht der Anlage gibt das in Abb. 3-21 dargestellte Fließbild.

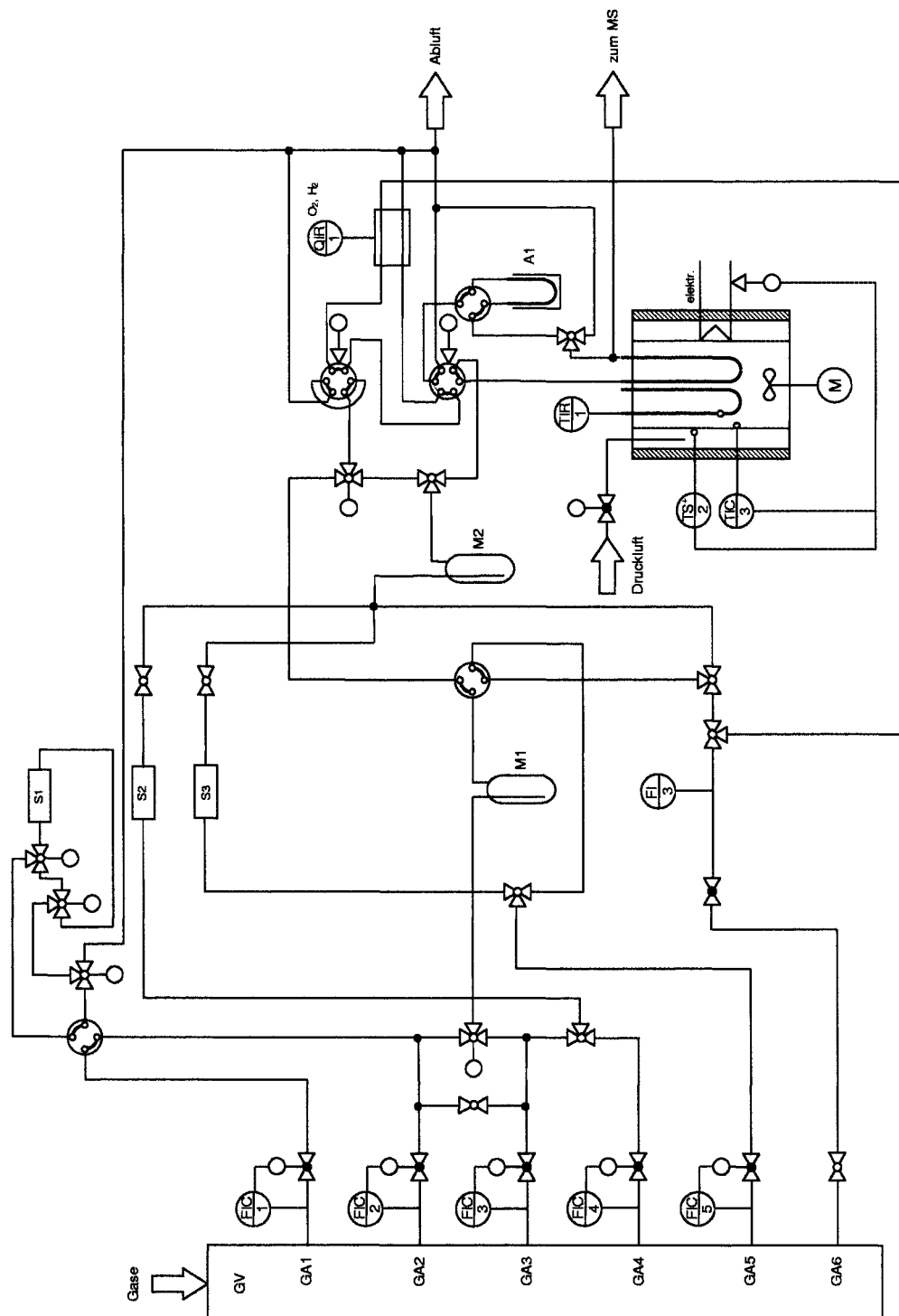


Abb. 3-21 Fließbild des Mikroreaktors, GV = Gasverteilung, GA = Gasanschluss, S = Sättiger, M = Mischer, A = Absorber.

Die Anordnung der Absperrorgane ist derart gestaltet, dass eine hohe Flexibilität bzgl. der eingesetzten Gasmischungen und der gewünschten, experimentellen Methode vorhanden ist. Mittels den beiden Sechswegeventilen (Abb. 3-21) lassen sich Konzentrations-Programmierte-Experimente realisieren und wahlweise zwei Analysenmethoden (WLD, MS) zuführen. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ist in Abb. 3-21 durch die Messstellenkennzeichnung QIR 1 gekennzeichnet. Er wurde in dieser Arbeit nicht eingesetzt. Auch die beiden mit M1 und M2 bezeichneten Gasmischer, die nach der Gasdosierung integriert sind kamen nicht zum Einsatz und wurden überbrückt. Sie können Konzentrationsschwankungen kompensieren, die mitunter bei CP-Experimenten mit Sättigerbetrieb verursacht werden.

Beide Sechswegeventile sind in das Automatisierungskonzept eingebunden und werden pneumatisch angesteuert. Zur Ausführung von Konzentrationssprüngen wird das eine Sechswegeventil verwendet; das zweite ist mit einer Probenschleife ausgestattet und steht für Pulsexperimente zur Verfügung. Über den Volumenanteil und das Probenschleifenvolumen lässt sich die pro Puls eingetragenen Stoffmenge variieren.

Die Apparatur ist zum größten Teil automatisiert und zu diesem Zweck mit einer Reihe von Mess-, Steuer- und Regel- (MSR)-Komponenten ausgestattet. Zentrale Einrichtung ist ein Personalcomputer (PC 1 in Abb. 3-20) in Kombination mit einer Schnittstelleneinheit (ADM85, Ernst Gerätebau). Das Interface verfügt über mehrere binäre sowie analoge Ein- und Ausgänge, an denen die Signalleitungen der entsprechenden MSR-Komponenten zusammenlaufen. Als Eingangsgrößen werden Temperaturen, Durchflüsse und Stellungen der Sechswegeventile erfasst. Über die Ausgänge erfolgt die Ansteuerung der Stellgeräte, wie z. B. Sechswegeventile, Thyristoren für die Heizung, Relais etc. sowie die Sollwertvorgaben der Durchflussregelungen.

Unter Verwendung des Programms Dasy Lab (Fa. Datalog) sind eigens Ablaufsteuerungen für unterschiedliche Versuchsabläufe konfigurierbar. Hierbei sind z. B. die Temperaturen, Gaszusammensetzung und Dauer der experimentellen Abschnitte sowie sicherheitsrelevante Schaltungen berücksichtigt. Im Verlauf der Arbeit sind die auf dem Programm Dasy Lab basierenden Steuerungsabläufe auf das Programm Visual Designer[®]

übertragen worden [vgl. Ott-2004]. In dem nachfolgenden Kapitel wird auf den eingesetzten Reaktor eingegangen.

3.6.3 Reaktor

Als Reaktoren dienen U-Rohre aus Quarzglas, in denen die Katalysatoren mittels Quarzglaswolle auf einen reproduzierbaren Positionsbereich fixiert sind. Zur Positionierung dient eine Abstandslehre. Es wurde nur ein Schenkel des U-Rohres befüllt, so dass der andere als Vorheizstrecke diente. Je nach eingesetzter Katalysatormenge können U-Rohre mit unterschiedlichen Abmessungen verwendet werden (Abb. 3-22). Sofern nicht extra erwähnt kam hauptsächlich die Variante 2 zum Einsatz.

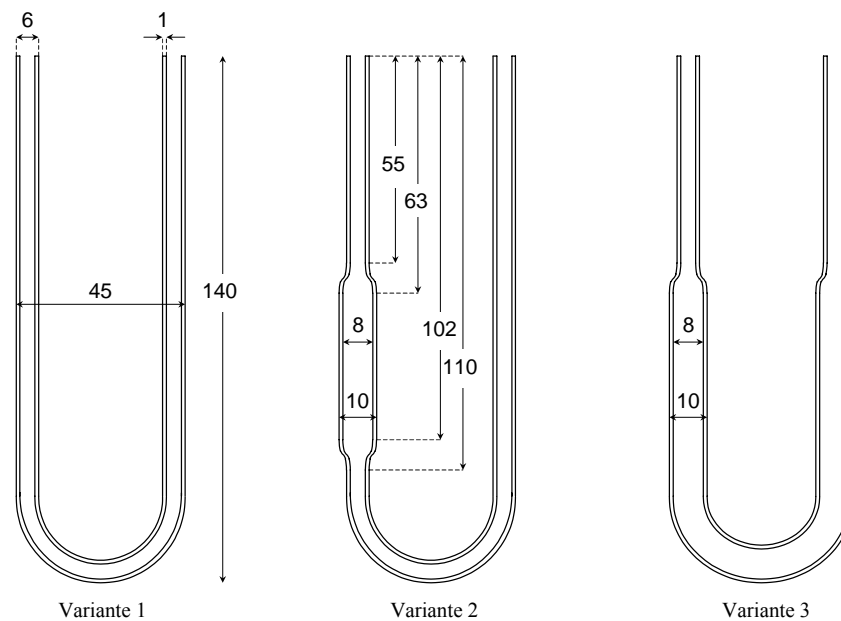


Abb. 3-22 Abmessungen der Quarzglas-U-Rohre in mm.

Die Übergänge zwischen Reaktor und den 1/8"-Edelstahlrohren erfolgen mittels zweier Glas-Metall-Kupplungen (Cayon-Verschraubung, Fa. Swagelok).

Die Beheizung erfolgt indirekt mit einem Ofen, in dem der Reaktor eingebettet ist. Der Ofen besteht aus einem Aluminiumgehäuse, in dem sich eine Keramikhülle befindet, die mit einem Heizdraht umwickelt ist. Um im Innenraum möglichst Temperaturgradienten zu vermeiden, ist ein Ventilator eingebaut, der eine intensive Gaszirkulation innerhalb des Ofens bewirkt (vgl. Abb. 3-23).

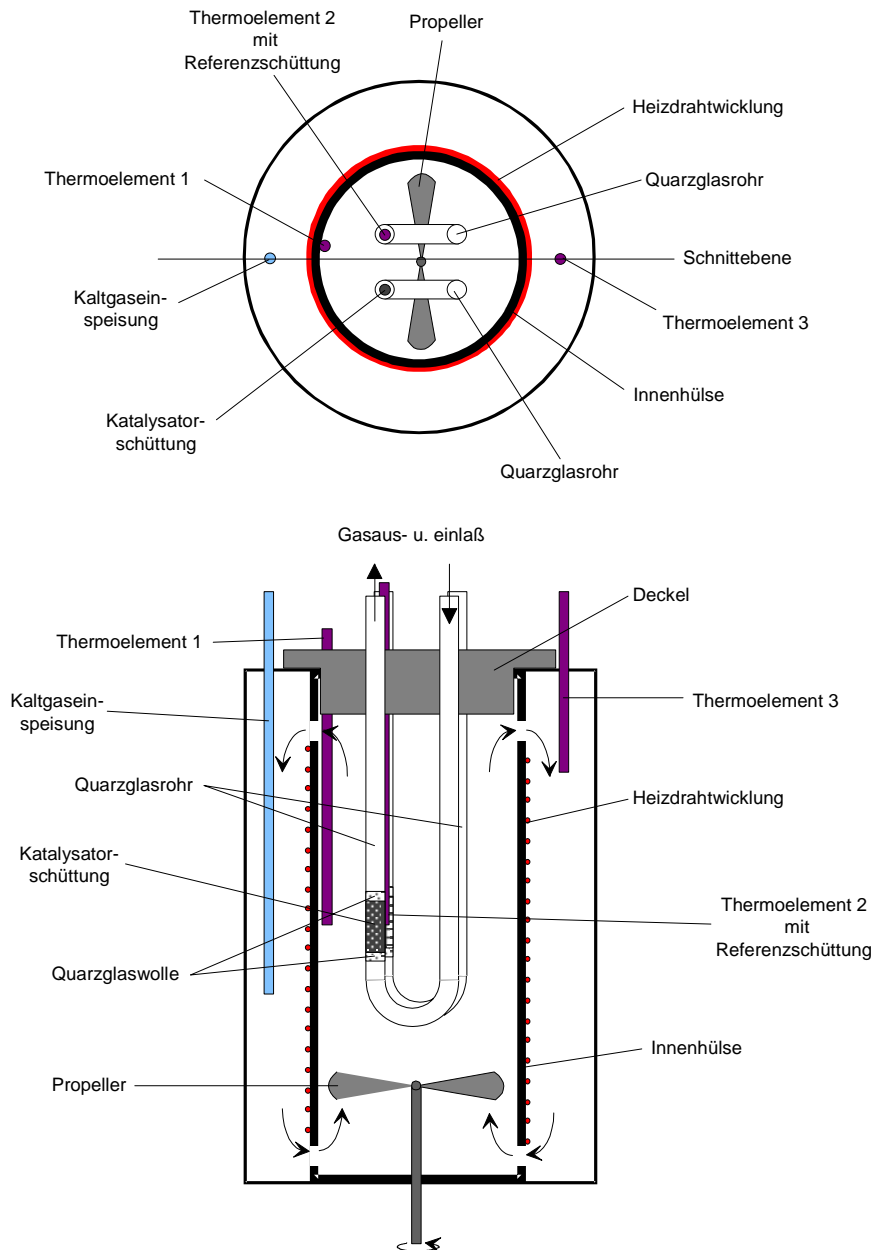


Abb. 3-23 Schema des Ofenaufbaus mit Reaktor und Referenzschüttung (Drauf- und Seitenansicht).

Ein Foto des Ofens ist in Abb. 3-24 gezeigt:



Abb. 3-24 Foto des Reaktorofens, Seitenansicht.

Das Verweilzeitverhalten wurde experimentell mittels einer Verdrängungsmarkierung ermittelt. Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor zeigt unter den gewählten Versuchsbedingungen näherungsweise das Verhalten eines idealen Rohrreaktors. Aus der Anpassung der Messdaten an das Dispersionsmodell resultierten in allen Fällen Bodensteinzahlen von größer als 1500 [Dro-2002].

In der Ofen/Reaktor-Einheit befinden sich drei Temperaturmessstellen. An der einen (Thermoelement 1) wird der Istwert für die Temperaturregelung erfasst. Die zweite Messstelle (Thermoelement 2) ist in einer Referenzschüttung aus Aluminiumoxid positioniert, die sich in einem zusätzlichen zum Reaktor parallel angeordneten U-Rohr befindet. Die an diesem Ort gemessene Temperatur entspricht derjenigen, die in den

nachfolgenden Auswertungen angeführt ist. Das heißt, die Temperatur der Referenzschüttung soll die der Katalysatorschüttung widerspiegeln.

Diese Anordnung stellte sich im Nachhinein als nachteilig heraus. Bei Reaktionen mit starker Wärmetönung treten Abweichungen zwischen den Temperaturen in der Katalysator- und Referenzschüttung auf. Demzufolge wurde nachträglich ein Thermoelement in die Katalysatorschüttung integriert, das dennoch einen einfachen Reaktorein- und -ausbau zulässt. Dies wurde erreicht, indem das Thermoelement mittels einer T-Durchführung senkrecht von oben in die Gasauslassseite des Quarzreaktors (vgl. Abb. 3-25) beweglich eingeführt werden kann und somit beim Reaktorein- sowie Reaktorausbau nicht im Wege ist. Um Gasdichtheit zu gewährleisten wird mit einer manuellen Quetschvorrichtung, die über ein Handrad bedient wird, das Thermoelement reversibel fixiert und gedichtet. Die Position der Thermoelementspitze ist in der Katalysatorschüttung zentriert. Die MS-Kapillare wird nun nicht mehr vertikal geführt sondern sitzt horizontal zentriert im T-Anschlussstück (vgl. Abb. 3-25). Für eine detailliertere Beschreibung siehe [Ott-2004]. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden, sofern nicht explizit erwähnt, ohne das in die Katalysatorschüttung integrierte Thermoelement erhalten. Dennoch wurden nachträglich mittels repräsentativer Messungen die möglichen Übertemperaturen erfasst und sind, sofern notwendig, in den Diskussionen der Ergebnisse mit berücksichtigt. Ferner wurde der Ofen mit einer passgenauen (an die Außenwand des Aluminiumgehäuses), doppelwandigen Kühlmanschette aus Edelstahl nachgerüstet. Diese ist mit Wasser gekühlt und bei Bedarf abnehmbar. Die Steuerung der Wasserkühlung erfolgt pneumatisch über ein Magnetventil und wurde in das Automatisierungskonzept mit aufgenommen. Sie ist an die Kühlphasen der gewählten Temperaturprogramme zur Ofensteuerung gekoppelt. Hierzu siehe ebenfalls [Ott-2004].

Aus Sicherheitsgründen wurde der Ofen mit einem Schutz vor Übertemperaturen ausgestattet. Das dritte Thermoelement ist in eine dazu gehörende Grenzwertschaltung integriert.

3.6.4 Analytik

Ein Teil des Gasstromes wird kontinuierlich am Rektorausgang der Analyse zugeführt. Die Probeentnahme erfolgt über ein T-Stück und eine gequetschte 1/16"-Kapillare, die mit dem Einlass einer Drehschiebervakuumpumpe verbunden ist.

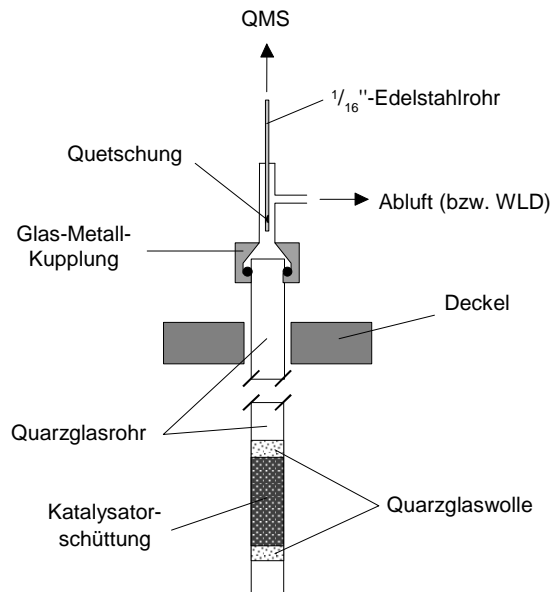


Abb. 3-25 Kontinuierliche Probeentnahme am Rektorausgang mittels einer Kapillare, die eine Reduzierung (Quetschung) aufweist.

In der Kapillare befindet sich ein weiteres T-Stück, von dem eine Leitung an das Einlasssystem eines Massenspektrometers angeschlossen ist. Der dazu gehörende Hochvakuum-Rezipient (HV-Rezipient) wird mit einer Turbomolekularpumpe (Typ: Leybold Heraus NT450) und einer Drehschiebervakuumpumpe (Typ: Pfeiffer Vakuum Duo 030A, $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) evakuiert.

Die Analyse erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Fa. Balzers (Typ: QMA 150, 0 - 500 u). Dieses ist mit einem 8 mm-Stabsystem, einem SEV-Detektor und einem Elektronenionisationsverfahren ausgerüstet. Als Filamente wurden Re-Kathoden eingesetzt. Die Potentialdifferenz zur Anode betrug 70 V.

Der Probenstrom in den Rezipienten hängt maßgeblich von dem Rezipientendruck bzw. von der Druckdifferenz zwischen Kapillare und HV-Rezipienten ab. Da dieser von einer

Reihe Parametern (Hub des Einlassventils, Leckagerate, Abpumprate (Drehschiebervakuumpumpe, Typ: Trivac D5E T1), einströmende Gasart) abhängt, wurde der Druck unter selbst gewählten Referenzbedingungen ($6 \cdot 10^{-6}$ mbar mit He und Kapillarbeheizung bei 140 °C) eingestellt (vgl. Kap. 3.5.4.1: Bedeutung der MS-Kapillare-Position).

Zur Messwerterfassung dient eine Kopplung des Steuergeräts des QMS (Balzers QMG 511) mit einem Personalcomputer, der zusätzlich mit einer Ein- und Ausgabekarte (E/A-Karte) der Fa. Intelligent Instrumentations ausgerüstet ist. Als Messwerterfassungssoftware wird Visual Designer[®] verwendet. Dies ist ein Programm, das, ähnlich wie bei einer Funktionsplanprogrammierung, die Konfiguration bestimmter Grundelemente, die zur Messung, Regelung oder Steuerung benötigt werden, ermöglicht.

Das Steuergerät des QMS wurde für diese Arbeit so eingestellt, dass kontinuierlich Massenspektren mit einer Scanrate von 1 ms u^{-1} aufgenommen wurden. Am Steuergerät stehen zwei Ausgänge zur Verfügung, die für die Messwerterfassung verwendet wurden. Bei dem einen handelt es sich um einen analogen Ausgang (0 -10 V), mittels dem die Intensität des SEV-Signals erfasst werden kann. Der zweite Ausgang dient zur Initialisierung der Datenabfrage über ein Trigger-Signal.

Messwerterfassung und -verarbeitung verlaufen voneinander unabhängig. Während das Analogsignal vom Steuergerät des Massenspektrometers in den DMA eingelesen wird, läuft die Abfrage des DMA-Inhalts sowie die Verarbeitung der Messdaten zyklisch in einer selbstkonfigurierten Programmroutine (Visual Designer[®]) ab. Zusätzlich wird das Temperatursignal der Referenzschüttung bzw. der Katalysatorschüttung eingelesen.

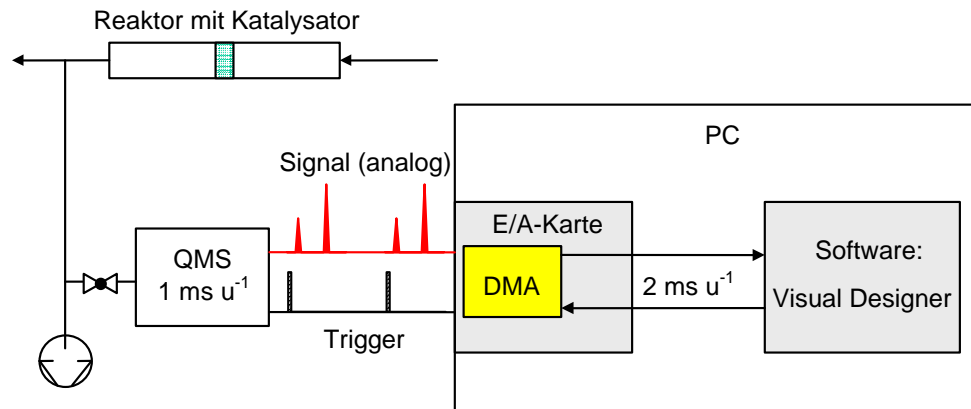


Abb. 3-26 Prinzip der Messwerterfassung bzgl. des Massenspektrometers (DMA: Direct Memory Access; E/A-Karte: Ein- und Ausgabekarte; QMS: Quadrupolmassenspektrometer).

Aus der Multiplikation der Scanrate mit der Scanweite ergibt sich die Zykluszeit, die noch „Offset“ korrigiert und synchronisiert werden muss [Ott-2004]. Weiterhin bestimmt die Zykluszeit der Programmroutine die Aufnahmezeit. Sie ist dadurch von der Kapazität bzw. der Rechnerleistung abhängig und betrug 180 ms pro Zyklus (0 bis 90 u). Somit steht eine geeignete Apparatur zur Durchführung transientscher Experimente zur Verfügung.

3.6.5 Online-Auswertung der MS-Daten

Das Ziel der QMS-Analytik besteht in der quantitativen Online-Berechnung aller Volumenanteile aus den Peak-Intensitäten der erfassten Reaktantenmassen. Für die Realisierung müssen zunächst einige Probleme gelöst werden.

Tab. 3-2 Problematik der Online-Volumenanteilberechnung.

Problem	Lösungsansatz
1) Druckschwankungen	Arbeiten mit inertem, internen Standard (z. B. He)
2) Leckage	Mathematische Korrektur
3) Fragmentierung der Reaktanten im MS	Einzelkomponenten-Kalibrierung mit bekannter Konzentration → Mathematische Korrektur
4) Mehrfachbelegung eines relevanten Massenpeaks	Sequentielle-Einzelkomponenten-Kalibrierung mit bekannter Konzentration → Mathematische Korrektur
Umsetzung der Online-Volumenanteilbestimmung unter Berücksichtigung der Probleme 1) bis 4)	Programmiertechnische Umsetzung mit interaktiver Eingabemaske für die Online-Kalibrierung

zeigt eine stichpunktartige Zusammenfassung der möglichen auftretenden Probleme und die verwendeten Lösungsansätze. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens ist in den beiden folgenden Kapiteln „3.6.5.1 Kalibrierung“ und „3.6.5.2 Online-Berechnung der Volumenanteile“ gegeben und wurde schon bei Drochner [Dro-2002] vorgestellt.

3.6.5.1 Kalibrierung

Für die quantitative Erfassung einzelner Gaskomponenten wurden die Peakintensitäten der Massenspektren herangezogen. Bei der Massenspektrometrie von Gasmischungen ist zu berücksichtigen, dass Molekül- oder Fragmentionen, die von verschiedenen Komponenten abstammen, die gleiche Massenzahl besitzen können [Hof-1987].

Dazu wurde im Vorfeld ein Vergleich der Massenspektren aller Einzelkomponenten (Reaktanten und Inerte) durchgeführt und eine Auswahl der jeweils geeigneten Peaklagen (Massenzahlen) getroffen. Das Prinzip der Kalibrierung wird im Folgenden erläutert:

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 3-27 drei Fälle (hypothetische Spektren) dargestellt. Dabei sollen zwei Komponenten (Indizes A und B) und 3 Peaks mit unterschiedlichen Massenzahlen (Indizes 1-3) betrachtet werden. Unabhängig von der Gaszusammensetzung ergibt sich von der messtechnischen Seite her eine Basislinie mit der Intensität I_0 . Des

Weiteren ergeben sich durch Leckagen im Gesamtsystem für manche Massenzahlen Restintensitäten (Index R). Dieses betrifft besonders die Peaklagen der gewöhnlichen Luftbestandteile.

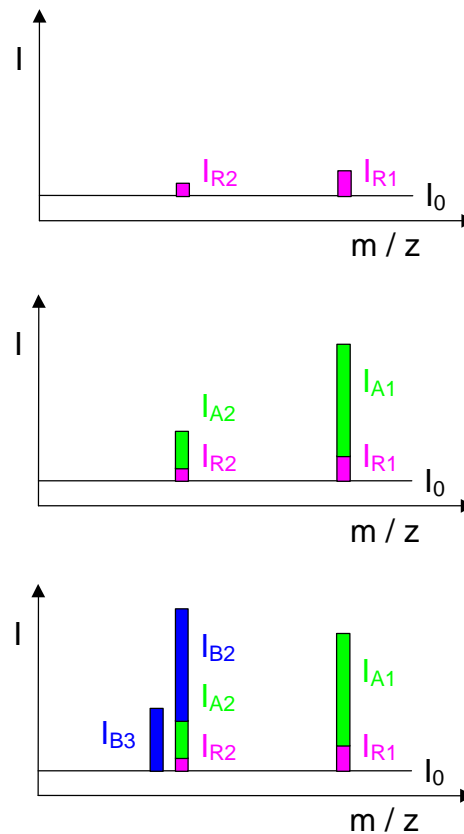


Abb. 3-27 Intensitätsanteile der einzelnen Massenpeaks: Indizes A u. B symbolisieren zwei verschiedene Komponenten, Index R steht für die Restintensität, Indizes 1, 2 und 3 entsprechen unterschiedlichen Massenzahlen, I_0 ist die Intensität der Basislinie.

In der Regel sind die Basislinie und die Restintensitäten über einen längeren Zeitraum (1 bis 2 Monate) konstant, wenn keine Veränderung am Einlasssystem und kein Öffnen des Rezipienten erfolgt.

Im Falle von Peaks, die lediglich von einer Komponente herrühren, lässt sich deren Intensitätsbeitrag durch Subtraktion ermitteln. Für das in Abb. 3-27 gezeigte Beispiel trifft dieses für Peak 1 und 3 zu:

$$I_{A1} = I_1 - I_{R1} - I_0 \quad \text{Gl. 3-11}$$

$$I_{B3} = I_3 - I_0 \quad \text{Gl. 3-12}$$

Dieser einfache Fall tritt aber nicht immer ein. Oftmals muß aufgrund von Überlagerungen ein Intensitätsbeitrag von anderen Komponenten berücksichtigt werden. Als Beispiel soll der in Abb. 3-27 dargestellte Peak 2 dienen, der die Einzelintensitäten von zwei unterschiedlichen Komponenten (A und B) beinhaltet. Soll z. B. dieser Peak zur Bestimmung der Komponente B herangezogen werden, so muss der Intensitätsbeitrag der Komponente A (I_{A2}) bekannt sein.

$$I_{B2} = I_2 - I_{A2} - I_{R2} - I_0 \quad \text{Gl. 3-13}$$

Bei konstanten Spektrometereinstellungen (Ionisierungsbedingungen etc.) stehen die Einzelintensitäten der Massenpeaks bzgl. einer einzelnen Komponente in einem bestimmten Verhältnis. Wird dieses experimentell ermittelt, so kann I_{A2} substituiert werden.

$$\frac{I_{A2}}{I_{A1}} = F_{A2/1} = \text{konst.} \quad \text{Gl. 3-14}$$

Setzt man Gl. 3-14 in Gl. 3-13 ein, so folgt daraus:

$$I_{B2} = I_2 - F_{A2/1} \cdot I_{A1} - I_{R2} - I_0 \quad \text{Gl. 3-15}$$

Für die Ermittlung der Volumenanteile sind die absoluten Intensitäten (I_{A1} , I_{B2}) nur bedingt geeignet. Grund dafür ist die Empfindlichkeit der Signalintensitäten gegenüber Druckänderungen in dem HV-Rezipienten bzw. an der Ionenquelle. Diese sind i. d. R. unvermeidbar und werden bereits durch Dichteänderungen z. B. infolge unterschiedlicher Gaszusammensetzungen verursacht. Selbst bei der Verwendung von druckgeregelten Einlasssystemen ist der Probenstrom in den HV-Rezipienten von der Gaszusammensetzung abhängig. Von deren Verwendung ist im Falle transienter Untersuchungen generell abzuraten, da das Zeitverhalten des Druckregelkreises zu Fehlinterpretationen auf kinetischer Seite führen kann. Abhilfe schafft der Zusatz eines internen Standards mit bekanntem Volumenanteil. In dieser Arbeit wurde als Inertgas eine Helium/Argon-Mischung eingesetzt, wobei der Volumenanteil an Helium 5 % betrug. Helium diente dabei als interner Standard. Erfolgt eine Verdünnung durch weitere

zudosierte Komponenten, so ist ein entsprechender Korrekturfaktor (F_V) zu berücksichtigen. Bei idealem Gasverhalten entspricht dieser dem Kehrwert des Volumenanteils der Helium/Stickstoffmischung ($\varphi_{He/Ar}$).

$$F_V = \frac{\sum_i \dot{V}_i}{\dot{V}_{He/Ar_2}} = \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{He/Ar}} = \frac{1}{\varphi_{He/Ar}} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Die absoluten Intensitäten wurden relativ auf die mit dem Volumenanteil korrigierte Intensität (normierte Intensität) des Heliumpeaks bezogen. In dem betrachteten Beispiel ergäben sich die relativen Intensitäten (A, B und Peak 1 u. 2) wie folgt:

$$I_{rel\ A1} = \varphi_{He/Ar} \cdot \frac{I_1 - I_{R1} - I_0}{I_S - I_{RS} - I_0} \quad \text{Gl. 3-17}$$

$$I_{rel\ B2} = \varphi_{He/Ar} \cdot \frac{I_2 - F_{A2/1} \cdot I_{A1} - I_{R2} - I_0}{I_S - I_{RS} - I_0} \quad \text{Gl. 3-18}$$

3.6.5.2 Online-Berechnung der Volumenanteile

Die relativen Intensitäten sind näherungsweise proportional zu den Volumenanteilen. Die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren wurden für jede einzelne Komponente mittels einer Kalibrierung bestimmt.

$$\varphi_A = F_{A1} \cdot I_{rel\ A1} = F_{A1} \cdot \varphi_{He/Ar} \cdot \frac{I_1 - I_{R1} - I_0}{I_S - I_{RS} - I_0} \quad \text{Gl. 3-19}$$

$$\varphi_B = F_{B2} \cdot I_{rel\ B2} = F_{B2} \cdot \varphi_{He/Ar} \cdot \frac{I_2 - F_{A2/1} \cdot I_{A1} - I_{R2} - I_0}{I_S - I_{RS} - I_0} \quad \text{Gl. 3-20}$$

Abschließend sollen zwei anschauliche Beispiele anhand der „Arbeitsformeln“ das Vorgehen zusammenfassen. Zunächst stellt Gl. 3-21 den einfachen Fall dar:

1) Eine Komponente (H₂O) und der interne Standard (He):

$$\varphi_{H_2O} = Kf_{H_2O} \cdot \left[\frac{I_{H_2O} - I_0}{(I_{He} - I_0) \cdot F_{He}} - K_{Leck}^{H_2O} \right] \quad \text{Gl. 3-21}$$

$K_{Leck}^{H_2O}$ = Dimensionslose Korrekturkonstante (Leckageintensität von Wasser)

Kf_{H_2O} = Kalibrierfaktor [L L⁻¹] für Wasser

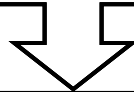
I = Intensität

F_{He} = Verdünnungskorrekturfaktor

I_0 = Basisintensität

Der zweite, komplexere Fall wird durch folgendes Schema illustriert und durch Gl. 3-22 mathematisch erfasst. Hierbei soll der Volumenanteil von Ammoniak über NH₃⁺ (Masse 17) berechnet werden. Wasser besitzt aber neben dem Hauptpeak bei Masse 18 (H₂O⁺) ebenfalls einen Fragmentpeak bei Masse 17 (OH⁺).

2) Komplexer Fall: N Komponenten mehratomiger Moleküle besitzen charakteristische Fragmentierungsmuster, deren Nebenpeaks sich mit anderen Peaks von Interesse überlagern.



Ansatz: Die Peakintensitäten eines Molekülfragmentierungsmusters sind konstant!
Der störende Nebenpeak kann in Bezugnahme auf seinen Hauptpeak über deren Verhältnis heraus korrigiert werden.

$$\varphi_{NH_3} = Kf_{NH_3} \cdot \left[\frac{I_{NH_3} - I_0 - K_{Frag.}^{H_2O} \cdot (I_{H_2O}^{K_{Leck.}} - I_0)}{(I_{He} - I_0) \cdot F_{He}} - K_{Leck.}^{NH_3} \right] \quad \text{Gl. 3-22}$$

K_{Leck} = Dimensionslose Korrekturkonstante (Leckageintensität von H₂O bzw. NH₃)

Kf = Kalibrierfaktor [L L⁻¹] für Wasser bzw. NH₃.

$I^{K_{Leck.}}$ = Leckage korrigierte Intensität

I = Intensität

F_{He} = Verdünnungskorrekturfaktor

I_0 = Basisintensität

$$K_{Frag}^{H_2O} = \frac{I_{OH}}{I_{H_2O}^{K_{Leck.}^{H_2O}}} = \text{const.}$$

Auf der Basis des hier gezeigten Beispiels wurde mittels der Messwerterfassungssoftware Visual Designer ein Programm entwickelt, dass u. a. Eingabemasken für die oben beschriebenen Faktoren (F_K , F_V , $F_{A1/2}$, etc.) beinhaltet. Die sequentielle Korrektur von Überlagerungen wurde ausgehend von hohen zu niedrigeren Massenzahlen hin durchgeführt. Weiterhin konnte auf diesem Weg der zeitliche Verlauf der Volumenanteile und der Temperatur online visualisiert und registriert werden. Selbst wenn zwei Komponenten völlig identische Massenspektren aufweisen, ist bei Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der Einzelkomponentenpeaks eine Ermittlung der jeweiligen Einzelintensitätsbeiträge möglich.

Die Nachweisgrenze dieser Methode hängt von der Ionenausbeute des zur Kalibrierung ausgewählten Molekül- bzw. Fragmentions ab. Sie besitzt somit einen individuellen Charakter, lag aber in allen Fällen zwischen 500 bis 1000 ppm (Volumenanteil). Gleiches gilt für den Fehler der Methode. Bei hohen Kalibrierfaktoren können im Volumenanteil absolute Abweichungen von 0,005 (0,5 %) auftreten. In den meisten Fällen waren diese aber niedriger.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass sich der Aufbau der drei bisher beschriebenen Versuchstände - *DRIFTS*, *TG/DTA-MS* und der *REAKTOR FÜR INSTATIONÄRE MESSUNGEN* - in ihrer konzeptionellen Anordnung weitestgehend entsprechen. Experimente an einem Reaktionssystem können in allen drei Anlagen unter den gleichen oder sehr ähnlichen Bedingungen (T -Bereich, p) durchgeführt werden. Das ermöglicht eine optimale Schnittmenge bei der Ergebnisinterpretation aus den drei unterschiedlichen Methoden. Einzig musste der zugehörige Reaktionsraum der jeweiligen Analysenmethode angepasst werden.

4 Die Präparationsstrategie

In den folgenden Kap. 4.1 bis 4.3 werden die eingesetzten Präparationsmethoden (Festkörperreaktion, nasschemischer Weg und mechanische Mischungen) vorgestellt. Ein Überblick über die mit den verschiedenen Varianten hergestellten Proben findet sich im Anhang 9.3. Die dem Präparationsverständnis dienenden, begleitenden Untersuchungen (TG/DTA-MS-Untersuchungen, TP-Experimente, Strukturuntersuchungen u. a.) zu der im jeweiligen Präparationsschritt erhaltenen Festkörpertypen (Prekursor und frisches Mischoxid) werden in den entsprechenden Abschnitten Kap. 4.5 und 4.6 zusammenfassend vorgestellt.

Prekursoren werden in der Folge mit P- bzw. (P)-, sprühgetrocknete Oxide mit S- bzw. (S)- und kristallisierte Oxide mit K- bzw. (K)- gekennzeichnet. Um Missverständnisse auszuschließen, sei darauf hingewiesen, dass die Elemente Kalium, Phosphor und Schwefel in dieser Arbeit nicht eingesetzt wurden.

4.1 Methoden der Festkörperreaktionspräparation

Die Vorgehensweise der Festkörperpräparation wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht und sind von Haas¹ [Haa-1999] und Adams² [Ada-2002] zum Einsatz gebracht worden. Dennoch werden einige Mischoxide aus der Festkörperpräparation für Referenzzwecke in dieser Arbeit herangezogen. Zwei entsprechende Darstellungsmethoden sind in Kap. 4.1.1 und Kap. 4.1.2 kurz skizziert.

¹ Arbeitskreis von Prof. Dr. Martin, Fachbereich Chemie, Institut für Physikalische Chemie der TU-Darmstadt.

² Arbeitskreis von Prof. Dr. Fuess, Fachbereich Materialwissenschaft der TU-Darmstadt.

Beide nachfolgend beschriebenen Vorgehensweisen dienten primär dem Ziel definierte Referenzsubstanzen zu erhalten.

4.1.1 Vorgehensweise 1 (für XAS-Mesungen):

Das Schema der Probenpräparation ist Abb. 4-1 zu entnehmen. Ausgehend von den beiden reinen Oxiden V_2O_5 (Alfa Aesar; 99,995 %) und MoO_3 (Alfa Aesar; 99,998 %) wurde zunächst eine Mischung im entsprechenden Stoffmengenverhältnis hergestellt, die dann bei 700 °C in einer verschlossenen Quarz-Ampulle für wenige Minuten aufgeschmolzen wurde. Quarz als Tiegelmaterial hat sich bewährt, da während der kurzen Präparationszeit kein Si-Eintrag in das Material nachzuweisen war und der Regulus auch nicht an der Quarzwandung haftet. Das Aufschmelzen hat im Gegensatz zu einer reinen Festkörperpräparationsroute den Vorteil, dass sich schnell eine homogene Verteilung erreichen lässt, die bei einem reinen Festkörper-Interdiffusionsprozess bei Temperaturen unter 700 °C mehrere Wochen in Anspruch nehmen würde.

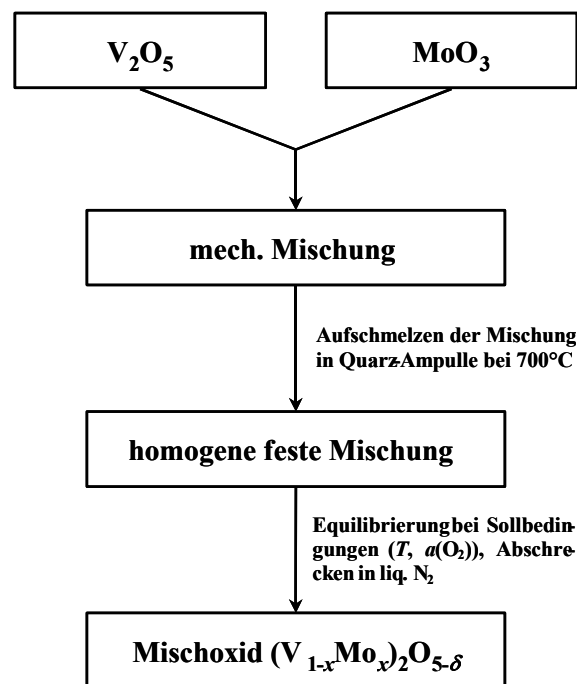


Abb. 4-1 Präparationsschema für Mischoxidproben über Festkörperreaktion.

Die Ampulle wurde nach dem Schmelzvorgang auf Raumtemperatur abgekühlt, der Regulus entnommen und in einer Kugelmühle zerkleinert. Anschließend wurde das Material zu Pellets verpresst und an Luft bei 600 °C auf einem Korund-Träger für fünf Tage equilibriert. Abschließend wurde das Pellet in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um den Gleichgewichtszustand einzufrieren. Die nach dem Zerkleinern erhaltenen Mischoxidpulver wurden dann direkt für die XAS-Messungen eingesetzt.

4.1.2 Vorgehensweise 2 (für strukturelle Untersuchungen)

Der Ablauf ist analog der Vorgehensweise 1 Abb. 4-1, lediglich die Temperatur und die Reaktionsdauer variieren. Hierbei wurden Vanadium(V)-Oxid (Aldrich; 99,6+ %) und Molybdän(VI)-Oxid (Aldrich, 99,5+ %) eingesetzt. Der Schmelzvorgang fand bei 800 °C statt. Die erstarrte Probe wurde im Achatmörser zerkleinert. Der sich anschließende Temper-Prozess des bei 12 kbar gepressten Pellets erfolgte bei 600 °C für 7 d an Luft und es wurde ebenfalls in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Das nach dem Zerkleinern erhaltene Mischoxidpulver werden direkt für die Strukturuntersuchungen verwendet.

4.2 Methode der Präparation über mechanische Mischung

Methode:

Ausgehend von den reinen Oxiden MoO_3 (Alfa Aesar, 99,998 %), V_2O_5 (Alfa Aesar, 99,995 %) und WO_3 (Acros, 99%) wird zunächst eine Mischung im entsprechenden Stoffmengenverhältnis hergestellt, die dann in einem Mörser verrieben wird. Diese Mischung wird direkt zur Charakterisierung weiterverwendet und steht als Referenz und Ausgangssubstanz für weitere Experimente zur Verfügung.

4.3 Methoden der nasschemischen Präparationsroute

Da das Erarbeiten einer nasschemischen Präparationsroute und das Gegenüberstellen der Trocknungsmethoden Kristallisation & Sprühtrocknung Hauptaspekte dieser Arbeit sind, wird im Folgenden bei der Erläuterung der drei Teilschritte nur kurz auf die Einflussgrößen und die verwendeten Präparationsparameter eingegangen. Im sich anschließenden Kap. 4.4 wird dann detailliert der Entwicklungsprozess beschrieben, der zu der jeweiligen Methode führte.

Die Vorgehensweise der Katalysatorpräparation besteht aus drei Teilschritten, welche die Herstellung einer wässrigen Prekursorenlösung, deren Trocknung über Kristallisation und Sprühtrocknung sowie die Kalzinierung der unterschiedlich getrockneten Prekursoren zum „frischen“ Mischoxidkatalysator beinhaltet. In Abb. 4-2 ist der Präparationsvorgang schematisch zusammengefasst.

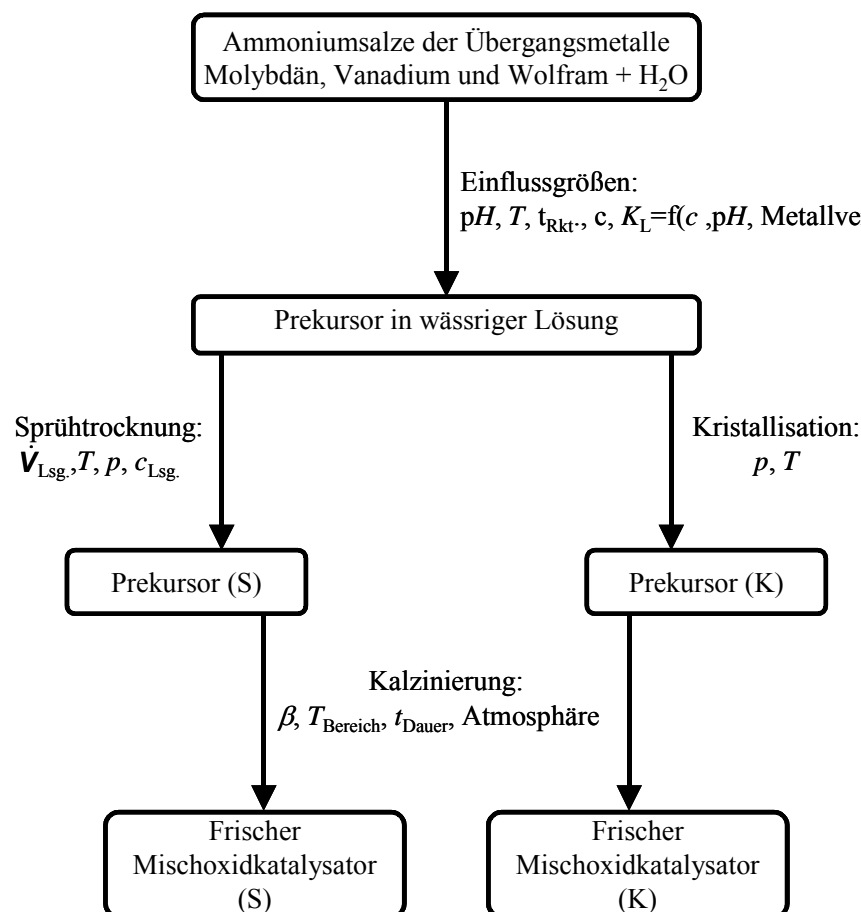


Abb. 4-2 Schema der nasschemischen Katalysatorpräparation.

1. Schritt: Herstellung der Prekursorenlösungen

Zu berücksichtigende Einflussgrößen auf das Präparationsergebnis:

Diese werden ausführlich in Kap. 4.4.1 diskutiert.

- der pH -Wert der Lösung
- die Reaktionstemperatur und -dauer
- die Gesamtmenge an gelöstem Feststoff pro Volumeneinheit H_2O
- das Stoffmengenverhältnis der reinen Ammoniummetallate

Eingesetzt wurden Ammoniumheptamolybdat (AHM, Fluka) = $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$, Ammoniummetavanadat (AMV, Fluka) = $NH_4 VO_3$ und Ammoniummetawolframat (AMW, Fluka) = $(NH_4)_6 H_2 W_{12} O_{40} \cdot xH_2O$, $x \approx 18$.

Methode:

Die Ammoniumsalze werden im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in Wasser gelöst (250 mL pro 10 g Feststoff) und anschließend der pH -Wert (zwischen 7 und 2) mit Salpetersäure bzw. Ammoniak-Lösung eingestellt. Die Lösung wird für 90 min im siedenden Wasserbad unter Rückfluss gerührt. Die erhaltene Prekursorenlösung wird aufgeteilt und die eine Hälfte mittels Sprühtrocknung, die andere über Kristallisation getrocknet.

2. Schritt: a) Herstellung der Prekursoren mittels Sprühtrocknung

Die unter **Schritt 1** gewonnene Lösung wird direkt der Sprühtrocknung zugeführt.

Zu berücksichtigende Einflussgrößen auf das Präparationsergebnis:

- die Temperatur der Trocknungsluft im Zusammenspiel mit der Feststoffkonzentration der Lösung (hierbei spielt sowohl der *pH*-Wert als auch das Mengenverhältnis der Übergangsmetalle eine wichtige Rolle)
- der geförderte Volumenstrom der Lösung
- der Druck der zur Zerstäubung notwendigen Luft in der Zweistoffdüse

Die für den Arbeitsbereich der Sprühtrocknungsapparatur wichtige Betriebsparameter werden im Kap. 4.4.2 näher diskutiert.

Methode:

Die Sprühtrocknung der Prekursoren wurde in der in Kap. 3.1 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Eine HPLC-Pumpe fördert die Lösung aus einem Vorratsgefäß mit einem definierten Volumenstrom ($\dot{V} = 12 \text{ mL min}^{-1}$) in die Zerstäubereinheit. Eine Zweistoffdüse dieser Einheit wird mit Druckluft ($p = 6 \text{ bar}$) und der Lösung gespeist. Das entstandene Aerosol trifft im Trockenturm auf die Trocknungsluft aus dem Heißluftgebläse. Deren Temperatur wird mittels eines Kaskadenreglers konstant gehalten (verwendeter Wertebereich $250 - 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Temperatur des feuchten Luftstroms mit dem Prekursor-Trockengut wird kontinuierlich gemessen ($75 - 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Das Trockengut gelangt anschließend in einen Zyklon, wo es in einem Auffangbehälter gesammelt und entnommen wird. Das auf diese Art erhaltene Prekursorpulver wird direkt bei der Kalzinierungsprozedur bzw. bei deren experimentellen Entwicklung eingesetzt.

Mittels Sprühtrocknung hergestellte Proben werden im Folgenden mit dem Zusatz S gekennzeichnet.

2. Schritt b) Herstellung der Prekursoren durch Kristallisation:

Zu berücksichtigende Einflussgrößen auf das Präparationsergebnis:

- Hier ist im wesentlichen die maximale Temperatur zu nennen, die während aller Einzelschritte des Vorgangs nicht überschritten werden darf und im Kap. 4.4.2 näher diskutiert wird.

Methode:

Der Teil der Lösung, die durch Schritt 1 für eine Kristallisation gewonnen worden ist, wird mittels eines Rotationsverdampfers bei 60 °C und ca. 200 mbar aufkonzentriert, so dass gerade noch keine Kristallisation eintritt. Die aufkonzentrierte Lösung wird in eine Abdampfschale gefüllt und in einem Trockenschrank bei 600 – 800 mbar und 50 °C auskristallisiert. Der trockene Kristallkuchen wird im Mörser zerkleinert und homogenisiert. Das auf diese Art erhaltene Prekursorpulver wird direkt bei der Kalzinierungsprozedur (**3. Schritt**) bzw. bei deren experimenteller Parameterbestimmung eingesetzt.

Die durch Kristallisation hergestellten Proben werden im Folgenden mit dem Zusatz K versehen.

3. Schritt Der Kalzinierungsvorgang

Zu berücksichtigende Einflussgrößen auf das Präparationsergebnis:

Wichtige, für ein reproduzierbares Ergebnis unbedingt zu berücksichtigende Parameter sind:

- Temperaturbereich
- Haltezeiten und Gesamtdauer des Temperaturprogramms
- Heizrate
- Gasatmosphäre:
 - 1) reduzierend bei Präsenz vom Edukt (z. B. H_2 , ACR),
 - 2) reduzierend unter Inertgas oder
 - 3) oxidierend mit Luft
- gradientenfreie Bedingungen der Probe (T u. c_{Gas}).

Die Zusammenhänge werden im Kap. 4.4.3 diskutiert.

Methodik:

Der eigens konstruierte Kalzinierofen ist in Kap. 3.2 beschrieben. Die zu kalzinierende Probe befindet sich im Inneren der beiden Glasrohre. Dieses wird mit ca. 15 g Prekursor (je nach Dichte und Trocknungsmethode) und nicht mehr als zur Hälfte befüllt. Mit Hilfe von Schwebekörperdurchflussmessern wird eine entsprechende Gasatmosphäre (N_2 , synthetische Luft oder 5 % (L L^{-1}) H_2 in N_2) vorgemischt und durch das Innenrohr zur Probe geleitet. Der Gesamtvolumenstrom beträgt hierbei 100 mL min^{-1} . Drei (s. u. I-III) unterschiedliche Kalzinieratmosphären können im Kalzinierofen angewendet werden:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Reduktive Standardbedingung: | reine Stickstoffatmosphäre |
| II. Oxidative Bedingungen. | Synthetische Luft |
| III. Reduktive Bedingung: | 5 % (L L^{-1}) H_2 in N_2 |
| IV. Reduktive Bedingung: | 5 % (L L^{-1}) Acrolein in N_2 ; wurde aus sicherheitstechnischen Gründen direkt im Mikroreaktor durchgeführt (Kap. 3.6) |

Durch das Betonmischerprinzip ist der gradientenfreie Betrieb gewährleistet. Im Probenraum ist ein Cr/Ni-Thermoelement platziert, über das die Regelung der Temperatur unter Verwendung eines Eurothermreglers[®] erfolgt. Die Abweichung zur Solltemperatur

des Pulvers kann auf diese Weise auf $< 2\text{ K}$ kontrolliert werden. Das verwendete Temperaturprogramm wurde semi-empirisch ermittelt (vgl. Kap. 4.4.3.1) und ist in Abb. 4-3 dargestellt.

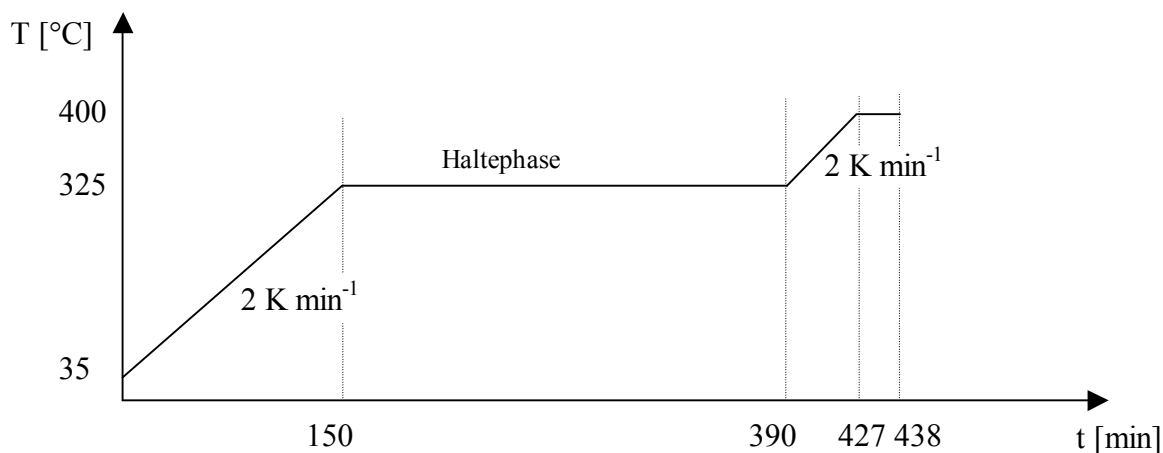


Abb. 4-3 Ermittelter Temperaturprogramm der Kalzinierung.

Zunächst wird die Apparatur bei 35°C für 30 min mit dem gewählten Kalziniergas gespült, um den gegebenenfalls störenden Sauerstoff zu entfernen. Dem schließt sich eine Temperaturrampe bis 325°C mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} an. Nachfolgend wird diese Temperatur für 240 min konstant gehalten. Nach Abschluss dieses Temperprozesses folgt eine zweite Temperaturrampe bis 400°C mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} , an die sich eine zweite Haltephase anschließt. Eine schnellst mögliche Abkühlung auf Raumtemperatur schließt die Prozedur ab.

Nach Beendigung des Temperaturprogramms wurde das frisch kalziierte Mischoxidkatalysatorpulver entnommen und in einem Achatmörser zerrieben. Das so erhaltene frische Katalysatorpulver wurde direkt bei den weiteren Untersuchungsmethoden eingesetzt und wird in dieser Arbeit als frischer Katalysator, Kontakt bzw. Mischoxid oder Oxid bezeichnet.

4.4 Entwicklung der Präparationsstrategie und Ergebnisse

Im Folgenden sollen die wichtigen Einflussgrößen der einzelnen Präparationsschritte diskutiert bzw. deren Herausarbeitung aufgezeigt werden. Die einzelnen Schritte beinhalten die Herstellung der Prekursorenlösung, deren Trocknung zum festen Precursor mittels Sprühtrocknung und Kristallisation sowie die abschließende Kalzinierungsprozedur. Zur Charakterisierung der Zwischenstufen (Precursor) und Endprodukte (frischer Katalysator) kamen TG/DTA-MS, XRD, REM, DRIFTS, TEM, BET und TP-Experimente zum Tragen. Effekte der In-situ-Aktivierung des frisch präparierten Mischoxidkatalysators werden in den Kap. 7.4, 7.5.4 und 7.7 anhand Temperatur-Programmierter-Methoden diskutiert.

Es wurden drei komplette Katalysatorvariationsreihen hergestellt, die jeweils die Fragestellungen nach dem Mo/V-Verhältnis, dem W-Anteil und nach dem pH-Wert-Einfluss beantworten sollen. Der Einfluss der Sprühtrocknung bzw. der Kristallisation ergibt sich automatisch, da beide Trocknungsmethoden bei jeder Probe angewandt worden sind. Die formale Stöchiometrie und der pH-Wert-Bereich der Variationsreihen sind in Tab. 4-1 zusammengestellt:

Tab. 4-1 Übersicht der hergestellten Variationsreihen.

Parameter	Mo/V-Oxidvariation	W-Variation	pH-Variation
Formale Stöchiometrie	$\text{MoO}_{3-x} \leftrightarrow \text{Mo}_a\text{V}_b\text{O}_x \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_{5-x}$	$\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{O}_x$	$\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{O}_x$
Stöchiometrische-Indices	$a+b=10$ mit $a=(0,5),(1),(1,5),(2),(2,5)\dots(9)$	$a=8, b=2,$ $c=(0), (0,5)\dots 5$	$a=8, b=2, c=3$
pH-Wert	5	5	2,...,7
Sprühgetrocknet	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Kristallisiert	vorhanden	√ vorhanden	vorhanden

Ein Überblick über alle hergestellten Proben, die für Untersuchungen bereit stehen, findet sich im Anhang Kap. 9.3. Die dem Präparationsverständnis dienenden, begleitenden Untersuchungen (TG-, TP-Experimente, Strukturuntersuchungen u. a.) werden in den entsprechenden Abschnitten zusammenfassend vorgestellt.

4.4.1 Herstellung der Prekursorenlösung

4.4.1.1 Theoretischer Hintergrund zur Prekursorenlösung

Die Chemie der Isopolyoxometallate von Mo, V und W im wässrigen Medium ist komplex, da alle drei Übergangsmetalle dazu tendieren Di-, Tri-, Oligomere oder auch Polymerketten zu bilden [Hol-1985]. Es können sich eine Vielzahl an Komplexspezies ausbilden und auch nebeneinander vorliegen. Die Art der Spezies kann durch das vorhandene Kation und den pH-Wert der Lösung gesteuert werden. Es findet sich umfassende Literatur, die dieses Verhalten unter unterschiedlichen Gesichtspunkten beschreibt. So sind Spezies in Lösung untersucht, die von der Art des Kations (z. B. einwertige wie Alkaliionen oder NH_4^+ , Di- und höhervalente Kationen) abhängig sind oder vom pH-Wert der Lösung [Ull-2002-e], [vgl. auch: Tra-1970, Pop-1983, Cot-1988]. Die Polyoxocluster mit einwertigen Kationen sind i. a. sehr gut in Wasser löslich, mit Ausnahme von Mg^{2+} gilt das Gegenteil für die Di-valenten Kationen.

Auch zu Heteropolyoxometallaten mit zwei in den Polyoxoclustern eingebauten Metallzentren ist Literatur publiziert worden, z. B. zu den V/W-Polyoxometallaten [Pop-1971-a, Pop-1971-b] oder zu Mo/V-Polyoxometallaten [Cot-1988]. Anders präsentiert sich das Bild bei gemischten Mo/V/W Polyoxometallatlösungen. Da die drei Metalle ähnliche Eigenschaften in wässrigen Lösungen besitzen, bilden sich ternäre Heteropolyoxometallate aus. Über die in Lösung vorliegenden Spezies ist sehr wenig bekannt, was sich im Mangel an Referenzliteratur widerspiegelt. Erst kürzlich wurden von Mestl et al. erste Raman-Untersuchungen der Prekursorlösungen veröffentlicht [Mes-2002-c]. Eine weitere aber weitestgehend identische Übersicht von identifizierten Polyoxospezies des binären Mo/V- und des ternären Mo/V/W-Systems findet sich bei Dieterle [Die-2001].

Die wässrige Chemie der Lösungen wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von Mo/V/W-Polyoxometallaten stellen die Ausgangsbasis zur Parameterbestimmung dar.

- 1) **Auswahl des Kations:** NH_4^+ ; Es wurde auf Ammoniumsalze zurückgegriffen, da diese zum einen sehr gut wasserlöslich sind (s.o.), zum anderen wird das Ammoniumkation durch thermische Zersetzung während des Kalziniervorgangs entfernt – eine Verunreinigung des Mo/V/W-Mischoxids wird vermieden.
- 2) **pH-Wert:** Je niedriger der pH-Wert, desto höher ist der Polymerisationsgrad der Polyoxospezies, bis schließlich ab ca. pH 2 ein unlöslicher Feststoff ausfällt. Dieser Niederschlag besteht größtenteils aus den Hydraten des entsprechenden Metalloxids. Deshalb ist dieser Zustand zu vermeiden (vgl. Kap.4.4.1). Wird der pH-Wert erhöht, so liegen vornehmlich Mono-, Di- und Metametallate vor. Bei pH-Werten > 9 fällt ebenfalls ein Feststoff aus. Zur pH-Regulierung wurde neben Ammoniaklösung Salpetersäure eingesetzt, da sich mögliche NO_x -Ionen durch thermische Zersetzung während des Kalziniervorgangs rückstandslos entfernen lassen.
- 3) **Temperatur, Zeit und Konzentration:** Diese Parameter beeinflussen ebenfalls den Polymerisationsvorgang in Lösung [Ull-2002-d, Ull-2002-f]. Es ist bekannt, dass W in Lösung bei Zimmertemperatur im leicht sauren bis neutralen wässrigen Milieu noch tagelang die Eigenschaften verändert (altert). Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Reaktion in wässriger Lösung bei ca. 90 °C durchgeführt und kann nach 90 min als abgeschlossen betrachtet werden (vgl. Kap. 4.3). Allerdings ist darauf zu achten, dass kein Wasser oder Ammoniak aus der Lösung entweicht, das sich sonst die Konzentration und der pH-Wert im Verlauf der Reaktion kontinuierlich ändert. Die Temperatur erhöht die Löslichkeit der vorliegenden Spezies, was wiederum bei der Trocknung (speziell Sprühtrocknung) berücksichtigt werden muss, da zwischenzeitlich die eingeeengte Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt wird. Es darf kein Feststoff bis zur eigentlichen Trocknung ausfallen. Geschah dies dennoch, so wurde der Ansatz verworfen. Auch Fremdionen zeigen Effekte auf die verschiedenen Polymerisationsreaktionen. So begünstigen Ammoniumionen die Polymerisation, sogar bei höheren pH-Werten (s. o. 1)). Das ist auch der Grund warum $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ nicht aus wässrigen Lösungen kristallisiert werden kann. Ein weiterer wichtiger Einfluss der Temperatur betrifft die gebildeten

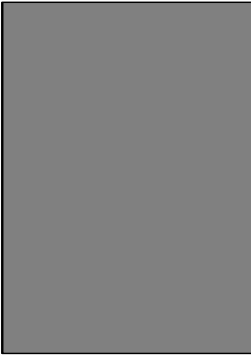
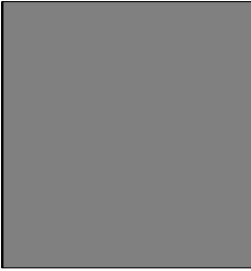
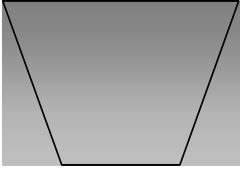
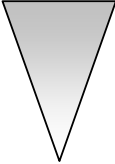
Spezies in Lösung, denn schon hier wird der Grundstein gelegt, welches Feststoff-Prekursorsystem nach der Trocknung erhalten wird (sozusagen der Prekursor in Lösung, der den Feststoff-Prekursor bedingt) [Hu-1993]. Der Einfluss der Konzentration wurde insofern beachtet, dass zum einen mit handhabbaren Volumina gearbeitet werden kann, die es dennoch erlauben eine ausreichende Feststoffausbeute für alle Charakterisierungsmethoden zu erhalten.

4.4.1.2 Ergebnisse zu der Herstellung der Prekursorenlösung

Da die Löslichkeit von der Gesamtfeststoffkonzentration vor allem vom *pH*-Wert und dem Metallverhältnis bestimmt wird, haben sich 10 g Ammoniummetallat (auch Gemisch von Mo/W und V) pro 250 mL Wasser bewährt, um einen möglichst breiten *pH*-Bereich abdecken zu können (*pH* 2-7). Jeder Ansatz wurde auf 60 g Feststoffeintrag entsprechend dem gewünschten Mo/V/W-Verhältnis normiert. Das angesprochene Metallverhältnis bezieht sich jeweils auf die formale Stöchiometrie (Atomverhältnis) des gewünschten Endproduktes $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{O}_x$. Die eingesetzte Methode ist unter Kap. 4.3 beschrieben. Des weiteren haben die unter Kap. 4.4.1.1 beschriebenen Parameter einen weiterführenden Einfluss auf das Trocknungsverhalten während der Sprühtrocknung und sind auch aus diesem Grund zu berücksichtigen.

gibt einen stichpunktartigen Überblick der semi-empirisch ermittelten, für die Herstellung der Prekursorenlösung zu beachtenden Parameter-(Bereiche) und deren Einfluss bzw. Wechselwirkungen. Die zu berücksichtigenden Einflussgrößen sind im Folgenden nach deren Relevanz aufgelistet. Die Relevanz bezieht sich auf den Einfluss des Parameters auf die katalytische Performance und auf durch Katalysatorcharakterisierungsmethoden gefundene Eigenschaften des Festkörpers. Analoges gilt ebenso für die folgenden Tabellen (Tab. 4-2bis Tab. 4-5).

Tab. 4-2 Relevante Parameter für die Herstellung der Prekursorenlösung.

Relevanz	Parameter	Einfluss auf / (*)Zusatz (s.u.)
	1) Metallverhältnisse Mo, V, W: $\text{Mo/V}, (\text{Mo/V})_{\text{const}}/\text{W}$	<ul style="list-style-type: none"> Hetero-poly-oxometallat-spezies Hetero-oligo-oxometallat-spezies entsprechende Isopoly-Spezies sowie deren Verhältnis zueinander Löslichkeit der Feststoffe ⁽¹⁾ Trocknungsverhalten bei der Sprühtrocknung ⁽²⁾ → Prekursoreigenschaften→Misch-oxideigenschaften
	2) pH-Wert der Lösung	<ul style="list-style-type: none"> Primärer Kondensationsgrad, Kettenlänge der Oxometallatspezies ⁽³⁾ Feststofflöslichkeit ⁽⁴⁾ Trocknungsverhalten bei der Sprühtrocknung und der Kristallisation ⁽⁵⁾ → Prekursoreigenschaften→Misch-oxideigenschaften
	3) Gesamtfeststoffkonzentration $c_{\text{ges.}} = c_{(\text{AHM})} + c_{(\text{AMV})} + c_{(\text{AMW})}$	<ul style="list-style-type: none"> Bereich ist Funktion von den Parametern 1) u. 2) Trocknungsverhalten bei der Sprühtrocknung → Nur Prekursormorphologie
	4) Reaktionsdauer und Temperatur: $T_{\text{Rkt.}}, t_{\text{Rkt.}}$	<ul style="list-style-type: none"> Bei einer Temperatur zwischen 90 °C und Siedetemperatur der wässrigen Lösung der Ammoniummetallate ist die Reaktion abgeschlossen (laut UV/VIS-Untersuchungen [Mes-1999]).

⁽¹⁾Zusatz: Bei Anwesenheit von Mo u. V nimmt die Löslichkeit mit steigendem V-Anteil ab. Bei festem Mo/V-Verhältnis nimmt die Löslichkeit mit steigendem W-Anteil ab.

⁽²⁾Zusatz: Sprühtrocknung: Bei Anwesenheit von Mo und V wird die Trocknungseigenschaft bei gleicher Parametereinstellung mit steigendem V-Anteil schlechter, -gleiches gilt bei festem Mo/V-Verhältnis mit steigendem W-Anteil.

- ⁽³⁾Zusatz: Katalytisch interessante Mischoxide entstehen bei pH -Werten < 5 [Mes-2002-c]. In diesem Bereich nimmt der Kondensationsgrad (Kettenlänge) mit sinkendem pH -Wert zu; bei pH -Werten zwischen 5,5 und ca. 9 liegen hauptsächlich Mono-, Dimere und Oligo-oxometallate vor, Prekursoren und Mischoxide aus diesem pH -Bereich zeigen sehr ähnliche Eigenschaften.
- ⁽⁴⁾Zusatz: Mit abnehmenden pH -Wert sinkt die Feststofflöslichkeit, ab ca. $pH = 2$ fallen bereits aus heißer wässriger Lösung Feststoffe aus, die nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Bei pH -Werten > 9 beginnen ebenfalls Feststoffe auszufallen. Dieses Verhalten lässt sich nur minimal durch das eingesetzte Metallverhältnis und die Gesamtfeststoffkonzentration beeinflussen (ΔpH maximal $\pm 0,2 - 0,5$).
- ⁽⁵⁾Zusatz Sprühtrocknung: Mit sinkendem pH -Wert ist die Lösung bei gleicher Konzentration schwerer zu trocknen.
Kristallisation: Die morphologische Homogenität sowie die Kompaktheit/Härte des Kristallkuchens nehmen mit sinkendem pH -Wert zu.

Wie schon erwähnt wurde die Chemie und der Einfluss der in diesem Abschnitt diskutierten Präparationsparametern in wässriger Lösung nicht direkt verfolgt. Indirekt spiegeln diese sich aber in den physikalisch-morphologischen Charakteristika und in der katalytischen Performance der entsprechenden Prekursoren bzw. der frischen Mischoxide wider. Darauf wird detailliert in den Kapiteln 4.5 und 4.6 eingegangen.

4.4.2 Trocknung

Die Trocknungsmethode der Prekursorenlösung wirkt sich nachhaltig prägend auf die Morphologie der Prekursoren und die frischen Mischoxidkatalysatoren und auch auf die Reaktionsperformance, aus. Die Literaturrecherche zeigt, dass viele Autoren einer intrinsischen Fehlordnung, Amorphizität, etc. kurz gesagt einer ausgeprägten Anisotropie besonders gute katalytische Eigenschaften zuordnen. Hingegen zeigen definiert kristalline Proben kaum oder schlechte katalytische Eigenschaften. Obwohl diesen beiden morphologischen Eigenschaften (und damit indirekt die Trocknungsstrategie) eine zentrale Bedeutung zugeordnet wird, blieb ein direkter systematischer Vergleich bei ansonst identischen Präparationsparametern bisher aus. Die in dieser Arbeit erfolgten

Untersuchungen knüpfen an diesem Punkt an und schlagen eine Brücke, die einen direkten Vergleich ermöglicht.

4.4.2.1 Theoretischer Hintergrund der Trocknung

Die nasschemische Präparationsroute eröffnet den Zugang zu metastabilen Mischoxidphasen, die durch Festkörperreaktion nicht zu gewinnen sind, da hier bevorzugt die thermodynamisch stabilen Komponenten entstehen (vgl. Abb. 2-1). Als Hauptgrund ist der Unterschied in den Temperaturniveaus zu nennen. Bei der nasschemischen Variante liegt die höchste erreichte Temperatur einschließlich der Kalzinierung bei 400 °C, ohne diese bei 90 °C.

Bei der Festkörperreaktionsvariante hingegen werden Temperaturen je nach Oxidverhältnis von 700 bis 800 °C erreicht.

So spielt auch die Thermodynamik und Kinetik der Trocknung eine entscheidende Rolle. Bei der Sprühtrocknung wird das Lösungsmittel Wasser schlagartig verdampft, es wird sozusagen ein „Schnappschuss“ des vorliegenden Zustands in der Lösung „eingefroren“. Das thermodynamische Gleichgewicht kann sich nicht einstellen, d. h. die Thermodynamik wird „ausgeschaltet“. Das Resultat ist eine, wie in Lösung vorhandene, absolut homogene Verteilung der Mo/V/W-Isopoly- und Heteropolyspezies. Außerdem ergibt sich eine homogene sphärische Geometrie der Prekursorpartikel und eine eng definierte Größenverteilung.

Bei der Kristallisation wird dem System mehr Zeit gegeben der Thermodynamik zu folgen, bis sämtliches Wasser verdunstet ist. Dementsprechend bildet sich ein definierterer kristalliner Prekursor aus. Rein optisch macht sich das durch vorhandene Kristalle im trockenen Festkörperkuchen bemerkbar.

1) Sprühtrocknung:

Die selbst konstruierte Sprühtrocknungsanlage ist in Kap. 3.1 beschrieben. Bei der Durchführung der Sprühtrocknung sind einige Parameter zu berücksichtigen, die das Ergebnis beeinflussen. Darunter fallen a) der Druck der Zerstäubungsluft, b) die Temperatur der Trocknungsluft und c) der Volumenstrom der Prekursorlösung:

a) Der Druck der Zerstäuberluft beeinflusst im Wesentlichen den Tröpfchendurchmesser (Sauterdurchmesser). Je höher der Druck, desto kleiner die Tropfen, die aus der Düse treten. Hiermit können die Trocknungseigenschaften der Lösung gesteuert werden, da entweder die Oberfläche vergrößert (hoher Druck) oder verkleinert wird. Der Arbeitsbereich der Düse liegt zwischen 3 und 7 bar, 6 bar haben sich bei dem vorgegeben Parameterbereich (Konzentration, *pH*-Wert und Metallverhältnis der Lösung) als optimal herausgestellt.

b) Bei der Temperatur der Trocknungsluft (deren Volumenstrom ist apparatetechnisch konstant) ist zu beachten, dass diese im Zusammenspiel mit dem geförderten Volumenstrom an wässriger Lösung, zum einen ausreichend hoch sein muss, um das gesamte Wasser im Trockenturm zu verdampfen, zum anderen darf sie nicht zu groß sein, so dass schon ein Zersetzungsprozess des Prekursors im Auffangbehälter oder sogar früher eintritt. Dementsprechend sollte der Verdampfungsvorgang des Wassers gerade die Wärmemenge der Trocknungsluft entziehen, so dass deren Temperatur nach dem Trocknungsvorgang unter 90 °C bleibt (nach Verlassen des Sprühturms vgl. Abb. 3-1). In diesem Fall wurde sie zwischen 70 und 90 °C gehalten. Der Wertebereich der Heißlufttemperatur liegt dabei zwischen 250 und 290 °C. Auch üben die Konzentration, der *pH*-Wert und das Metallverhältnis der Lösung einen wichtigen Effekt aus. Bei Anwesenheit von Mo und V wird die Trocknungseigenschaft bei gleicher Parametereinstellung mit steigendem V-Anteil schlechter, gleiches gilt bei festem Mo/V-Verhältnis mit steigendem W-Anteil. Auch mit sinkendem *pH*-Wert ist die Lösung bei gleicher Konzentration schwerer zu trocknen.

c) Der Einfluss des Volumenstroms der Prekursorlösung ist als komplementär zu a) und b) zu beschreiben. Er fließt immer als eine Verhältnisgröße in die Betrachtung mit ein. Die Tröpfchengröße ergibt sich nicht alleine aus dem Druck der Zerstäubungsluft, sondern auch aus deren Verhältnis zum geförderten Lösungsvolumenstrom. Analoges gilt für die zu wählende Trockenlufttemperatur.

2) Kristallisation:

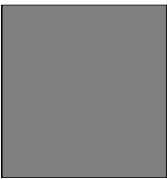
Der Vorgang der Kristallisation kann vergleichsweise einfach erfasst werden. Hierbei ist vor allem die Temperatur des Trockenofens zu berücksichtigen (Löslichkeitsprodukt und Kristallisationsgeschwindigkeit hängen davon ab [Ull-2002-g]). Die Temperatur muss in allen Fällen unter der Zersetzungstemperatur der Prekursoren liegen, damit der sich anschließende Kalziniervorgang im vollem Umfang erfasst und ein reproduzierbarer Zustand gewährleistet werden kann. Leichtes Vakuum (600 - 800 mbar) bei 50 °C haben sich als vorteilhaft herausgestellt. Des weiteren darf die Ausgangslösung bei Zimmertemperatur keine bereits gefällten Feststoffanteile besitzen. Denn dem gesamten System in Lösung soll die selbe Zeit gegeben werden, um bei der Kristallisation dem thermodynamischen Gleichgewicht zu folgen. Dies ist u. a. für die Reproduzierbarkeit der Proben wichtig.


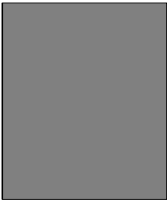
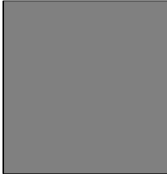
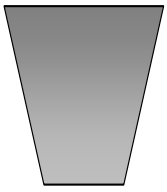
Einen bemerkenswerten Effekt zeigt eine Variation des *pH*-Wertes. Mit sinkendem *pH*-Wert nimmt die morphologische Homogenität sowie die Kompaktheit/Härte des Kristallkuchens zu.

4.4.2.2 *Ergebnisse der Trocknung*

Die folgenden Tab. 4-3 und Tab. 4-4 geben einen stichpunktartigen Überblick der für die Trocknung der Prekursorenlösung zu beachtenden Parameter-(Bereiche) und deren Einfluss bzw. Wechselwirkungen.

Tab. 4-3 Relevante Parameter bei der Trocknung via Sprühtrocknung.



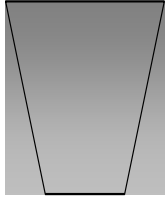
Sprühtrocknung		
Relevanz	Parameter	Einfluss auf / ^(*) Zusatz (s.u.)
	1) $T_{\text{Heissluft}}$: Temperatur der Trocknungsluft	<ul style="list-style-type: none"> • Thermische Zersetzung der Prekursoren beim Trocknen muss vermieden werden • Morphologie ⁽¹⁾ → Mischoxideigenschaften ⁽¹⁾

Sprühtrocknung		
Relevanz	Parameter	Einfluss auf / ^(*) Zusatz (s.u.)
	2) p_{Luft} Druck der Zerstäuberluft	<ul style="list-style-type: none"> Sauterdurchmesser der Tröpfchen, mittlerer Partikeldurchmesser Trocknungseigenschaft
	3) $\frac{\dot{V}_{Lsg.}}{p_{Luft}}$ Verhältnis Volumenstrom der Lösung zum Druck der Zerstäuberluft	<ul style="list-style-type: none"> Wie 2) Notwendige Heißlufttemperatur unter Beachtung von 1) → Primärer Morphologie
	4) $T_{Heißluft} = f(\dot{V}_{Lsg.})$ $T_{Heißluft}$ als Funktion des Volumenstroms der Lösung	<ul style="list-style-type: none"> Vgl. 1) Optimale Trocknungstemperatur kann die Zersetzungstemperatur überschreiten Feuchtigkeitsgehalt, Morphologie
	5) $\dot{V}_{Lsg.} = f(R_{Me}, pH, c_{ges.})$ Volumenstrom der Lösung als Funktion des Metallverhältnis R_{Me} , dem pH-Wert und $c_{ges.}$, der Gesamtfeststoffkonzentration.	<ul style="list-style-type: none"> Feuchtigkeitsgehalt bei $T_{Heißluft} = const.$ Feuchtigkeitsgehalt, Morphologie $T_{Heißluft} \rightarrow 1)$ Beachten

⁽¹⁾Zusatz: Ist die Temperatur zu hoch, so findet eine unkontrollierte Zersetzung der ammonium- und nitrathaltigen Prekursoren statt: die Kalzinierungsbedingungen sind nicht mehr zu reproduzieren und zu kontrollieren.

Bei zu geringer Temperatur bedingt der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Prekursoren einen entsprechend stark ausgeprägten partiellen Rekristallisationsvorgang. Die Kristallinität der röntgenamorph „gewünschten“ Prekursoren und damit der fertig kalzinierten Mischoxide steigt.

Tab. 4-4 Relevante Parameter bei der Trocknung via Kristallisation.

Kristallisation		
Relevanz	Parameter	Einfluss auf / ^(*) Zusatz (s.u.)
	1) $T_{\text{Rot.}}$ Temperatur beim Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer	<ul style="list-style-type: none"> Freisetzung von flüchtigen Komponenten aus der Lösung (in Analogie zum Zersetzungsvorgang) Löslichkeit und Endkonzentration → Kristallisationsvorgang und Morphologie des Prekursors
	2) $T_{\text{Trock.}}$ Temperatur im Trockenschrank	<ul style="list-style-type: none"> Zersetzungsvorgänge Kristallisationsprozess → Prekursorphasen → Mischoxideigenschaften
	3) $p_{\text{Rot.}}$ und $p_{\text{Trock.}}$ Druck im Rotationsverdampfer und im Trockenschrank	<ul style="list-style-type: none"> $T_{\text{Trock.}}$ und $T_{\text{Rot.}}$ vgl. 1) und 2) Dauer der Lösungseinengung Dauer des Kristallisationsprozesses → Prekursorphasen → Mischoxideigenschaften ⁽¹⁾

⁽¹⁾Zusatz: Der Druck sollte immer so gewählt werden, dass die Temperatur im gesamten Trocknungsprozess 50 °C nicht überschreitet. Siedevorgänge müssen im Trockenschrank vermieden werden.

Die Ergebnisse der Prekursorcharakterisierung mit den unterschiedlichen Methoden sind in Kap. 4.5 detailliert beschrieben. Dazu gehört der Einfluss der Präparationsparameter auf morphologische und die Performance betreffenden Eigenschaften.

4.4.3 Kalzinierung

4.4.3.1 Theoretischer Hintergrund zur Kalzinierung

Kalzinierung bedeutet eine definierte thermische Behandlung in einer definierten Atmosphäre, die Temperatur liegt über der Reaktionstemperatur des Katalysators. Dadurch

sollen die physikalischen, chemischen und katalytischen Eigenschaften stabilisiert werden. Während des Vorgangs können verschiedene Prozesse im Katalysator ablaufen:

- 1) Thermisch instabile Komponenten (z. B. Ammoniumionen, Carbonate, Nitrate, Oxalate, etc.) werden als Gase freigesetzt, sofern Sauerstoff anwesend ist, zumeist als Oxide (H_2O , CO_x , NO_x , etc.). Sauerstoff kann hierbei aus dem Festkörper (Autoreduktion) oder aus der gewählten Atmosphäre stammen.
- 2) Im Festkörper verbleibende Zersetzungsprodukte können über Festkörperreaktion neue Verbindungen ausbilden.
- 3) Amorphe und/oder metastabile Strukturanteile können kristallin werden bzw. sich in das thermodynamisch stabile Produkt umwandeln. Je nach Bedingungen und Festkörpersystem sind alle Zwischenstufen möglich.
- 4) Verschiedene Kristallmodifikationen können reversible und irreversible Umstrukturierungen eingehen (Rekristallisation).
- 5) Die Oberflächen- und Porenstruktur wird modifiziert sowie die mechanischen Eigenschaften werden verändert, meist ergibt sich ein stabileres Verhalten.

Als nächster Schritt gilt es sicherzustellen, dass nur diejenigen Prozesse während des Kalziniervorgangs stimuliert werden, die zu optimalen katalytischen Eigenschaften führen. Nachdem die möglichen Parameter erfasst sind geschieht dies durch eine Feinjustierung der Kalzinierbedingungen (Temperatur, Dauer, Atmosphäre), die normalerweise experimentell bestimmt werden müssen. So kann mittels TG/DTA-Untersuchungen des Festkörpers bzgl. Phasenumwandlungen eine Fülle an Informationen gewonnen werden. Die Aussagekraft lässt sich weiter steigern, wenn die Zersetzungsprodukte in Gasphase mit berücksichtigt werden. Hierbei kommt die MS-Analytik zum Zug. Speziell eine transiente Fahrweise (TP-Methoden) der Experimente drängt sich hierbei auf. Nicht zuletzt stellt die

Pulverdiffraktometrie (XRD) essentielle Informationen über Phasenzusammensetzung und röntgenamorphe Anteile zur Verfügung.

Für den Kalziniervorgang, der den Prekursor in das frische Mischoxid überführt, ist es von höchster Bedeutung definierte Bedingungen einzuhalten. Jeder Feststoffpartikel muss über die gesamte Zeit identischen Bedingungen ausgesetzt werden. Ansonsten ist im Nachhinein nicht mehr auseinander zu halten, ob bestimmte Eigenschaften, z. B. besondere Strukturmerkmale oder katalytische Eigenschaften des frischen Mischoxids, auf intrinsische Festkörpercharakteristika oder auf einen inhomogenen Kalziniervorgang zurückzuführen sind. Nur auf diese Weise kann verhindert werden, Einflussgrößen von Präparationsparametern zu verwechseln oder gar zu übersehen. Selbstverständlich spielt in diesem Sinne der Anspruch eines reproduzierbaren Vorganges eine wichtige Rolle.

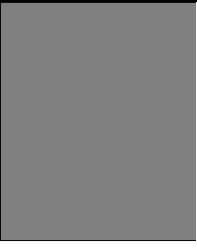

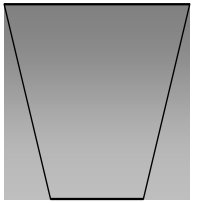
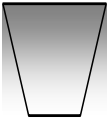
Auf dieser Grundlage aufbauend ist die Entscheidung zu beurteilen eine geeignete Kalzinierstation zu konstruieren (vgl. Kap. 3.2), die die Anforderung eines praktisch gradientenfreien Verhaltens an der Probe verwirklicht. Dies bezieht sich sowohl auf die Temperatur als auch auf die Gasatmosphäre. Kommerziell erhältliche Drehrohröfen sind aus einem drehbaren, durchströmbaren Rohr und einem Heizmantel aufgebaut, der das Rohr umschließt. Das Temperaturprofil folgt in axialer Richtung einer Parabelform mit dem Maximum in der Mitte und den kältesten Bereichen am Ein- und Ausgang. Dieses Problem kann nur minimiert aber nicht vollständig umgangen werden. Ein noch stärker zu vermeidender Effekt ergibt sich aufgrund der Strömungseigenschaften. Das frische Kalziniergas beginnt sich integral mit den gasförmigen Zersetzungsprodukten in axialer Richtung zu beladen. Die Gaszusammensetzung ist am Ausgang der Schüttung eine völlig andere. Gleichförmige Kalzinierungsbedingungen sind nicht zu erzielen. So haben Vorversuche einen sich kontinuierlich verringernden Kalzinierungsgrad in axialer Strömungsrichtung offenbart. Rein optisch äußerte sich das inhomogene Produkt durch einen Farbverlauf von blauschwarz bis orange-grün. Die optimal kalzinierte Oxidprobe hat je nach Metallverhältnis ein blau-grau bis tief schwarzes Erscheinungsbild. Die Farbe der Prekursoren variiert zwischen gelb-orange und orange-rot.

Kalzinierte Proben aus der selbst konstruierten Kalzinierstation (vgl. Kap. 3.2) erweisen sich durchweg mit allen Charakterisierungsmethoden als homogen.

Tab. 4-5 gibt einen stichpunktartigen Überblick der beim Kalzinierungsvorgang zu beachtenden Parameter-(Bereiche) und deren Einfluss bzw. Wechselwirkungen wieder.

Tab. 4-5 Relevante Parameter des Kalzinierungsvorgangs.

Kalzinierung		
Relevanz	Parameter	Einfluss auf / (*)Zusatz (s.u.)
	1) Temperaturbereich	<ul style="list-style-type: none"> • Zersetzungsgrad der flüchtigen Prekursorbestandteile ⁽¹⁾ • Temperprozess, Phasenbildung im Feststoff, Restrukturierung ⁽¹⁾ • Rekristallisationsvorgänge ⁽²⁾ • Morphologie ⁽²⁾ → Mischoxideigenschaften, Phasen-zusammensetzung der Mischoxide, Katalysatorperformance ⁽³⁾
	2) Metallverhältnis Mo, V, W: Mo/V, (Mo/V) _{const} /W	<ul style="list-style-type: none"> • Rekristallisationsvorgänge ⁽⁴⁾ • Temperprozess, Phasenbildung im Feststoff, Restrukturierung • Morphologie ⁽²⁾ • Thermische Stabilität ⁽¹⁾ → Mischoxideigenschaften, Phasen-Zusammensetzung der Mischoxide, Katalysatorperformance ^(2, 3)
	3) Morphologischer Zustand des Prekursors (sprühgetrocknet vs. kristallisiert)	<ul style="list-style-type: none"> • Unter Berücksichtigung von 2) kristalliner Zustand des frischen Mischoxids ^(2, 5)
	4) Kalzinierdauer	<ul style="list-style-type: none"> • Morphologie ^(1,2) • Temperprozess, Phasenbildung • Rekristallisierungsgrad ⁽²⁾ → Mischoxideigenschaften, Phasen-zusammensetzung der Mischoxide, Katalysatorperformance ⁽³⁾

Kalzinierung		
Relevanz	Parameter	Einfluss auf / ^(*) Zusatz (s.u.)
	5) Heizrate	<ul style="list-style-type: none"> • Zersetzungsprozess ⁽¹⁾ • Gleichgewichtsvorgänge: z. B. Temperprozess, Phasenumwandlung → Mischoxideigenschaften, Phasenzusammensetzung der Mischoxide, Katalysatorperformance
	6) Kalzinieratmosphäre	<ul style="list-style-type: none"> • Zersetzungsprozess ⁽¹⁾ • Oxidationszustand des frischen Katalysators ⁽¹⁾ → Katalysatorperformance ⁽³⁾
	7) Kristallitgröße des Prekursors (nur relevant bei krist. Proben)	<ul style="list-style-type: none"> • Inhomogener Kalziniervorgang durch Stofftransporthemmung im Partikel bei der Zersetzung oder Temperaturgradient im Partikel ^(1, 6) → Reproduzierbarkeit, Katalysatorperformance ^(1, 2, 3)
	8) Temperatur- und Konzentrationsgradient (Gasphase) in der Schüttung	<ul style="list-style-type: none"> • Inhomogener Kalziniervorgang ⁽⁷⁾ → Reproduzierbarkeit, Katalysatorperformance ^(2, 3)

⁽¹⁾Zusatz: Mittels TG/DTA-MS, TPO und TP-Zersetzungen eruiert. (Kap. 4.5.2)

⁽²⁾Zusatz: Mittels XRD, REM beobachtet. (Kap. 4.5.1)

⁽³⁾Zusatz: Mittels TP-Experimenten untersucht. (Kap. 4.5.2)

⁽⁴⁾Zusatz: Betrifft primär röntgenamorphe, sprühgetrocknete Proben: Mo/V-Prekursoren rekristallisieren durch den Kalz.-Vorgang praktisch vollständig; W-haltige Mo/V-Prekursoren bleiben je nach Metallverhältnis weitestgehend in einem röntgenamorphen Zustand.

⁽⁵⁾Zusatz: Vgl. ⁽⁴⁾Zusatz: kristallisierte Prekursoren resultieren in kristallinen Mischoxiden, sprühgetrocknete (röntgenamorphe) Prekursoren resultieren als Funktion des W-Anteils c in verschiedenen morphologischen Zuständen: bei W = 0 größtenteils kristallin, ab W > 1 weitestgehend röntgenamorph.

⁽⁶⁾Zusatz: Schon rein optisch bemerkbar: z. B. beim Zerkleinern größerer Partikel (Farbverlauf der Kat.-Probe zum Kern des Partikels entsprechend dem Kalz.-Fortschritt (z. B. Oxidationszustand)) XRD-Untersuchungen zeigen schlechte Reproduzierbarkeit bei zu großen Partikeln (mit Farbverlauf).

⁽⁷⁾Zusatz: Im Strömungsrohr eines Drehrohrofens praktisch nicht zu vermeiden, deshalb Konstruktion eines optimierten Kalzinierofens.

Das verwendete Temperaturprogramm (Kap. 4.4.3, Abb. 4-3) wurde empirisch ermittelt (TG/DTA-MS, TP-Methoden, DRIFTS, REM und XRD). Es wurde nach dem Kriterium entwickelt, alle bekannten und erarbeiteten negativen Einflüsse (bzgl. der Reaktionsperformance) zu vermeiden bzw. positiv einflussnehmende Parameter-(Bereiche) zu optimieren. Ziel war außerdem ein tieferes Verständnis der gefundenen Erkenntnisse über die intrinsischen Vorgänge der Kalzinierungsprozedur zu gewinnen. Die an den Prekursoren durchgeführten Charakterisierungen und TP-Experimente sowie die erhaltenen Ergebnisse, die schließlich zum verwendeten Kalzinierungsprogramm führten, sind im Kap. 4.5 zu den Prekursorseigenschaften ausführlich diskutiert.

4.4.4 Einfahrtvorgänge des frischen Katalysators

Wie im vorherigen Kapitel und im Methodenteil beschrieben, soll in dieser Arbeit, um Verwechslungen zu vermeiden, die frisch kalzinierten Festkörper als „frische“ Proben beschrieben werden. Die frischen Oxide verändern sich unter Reaktionsbedingungen bezüglich ihrer katalytischen Performance und auch in struktureller Hinsicht. Diese werden in der Folge als Ausbauproben bezeichnet. Beide Aspekte werden im Kap. 7.4 im Zusammenhang behandelt.

4.4.5 Resümee der Mischoxidpräparation

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Präparation der Mischoxide, wie in den vorangehenden Abschnitten zusammengefasst, konnte ein Verständnis über das Zusammenspiel der einflussnehmenden Parameter erarbeitet werden. Auf dieses Verständnis kann für die Weiterführung der noch ausstehenden Untersuchungen im vollem Umfang zurückgegriffen werden und es kann gezielt für gewünschte Modifikationen am Mo/V-(W)-Mischoxidsystem genutzt werden. Die einzelnen Präparationsschritte wurden mittels DRIFTS, TP-Experimenten und durch Strukturuntersuchungen verfolgt (XRD etc.).

Schematisch ist die Vorgehensweise zur Strategieentwicklung in Abb. 4-4 vorgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den entsprechenden Abschnitten zu der jeweiligen Methode zusammengefasst.

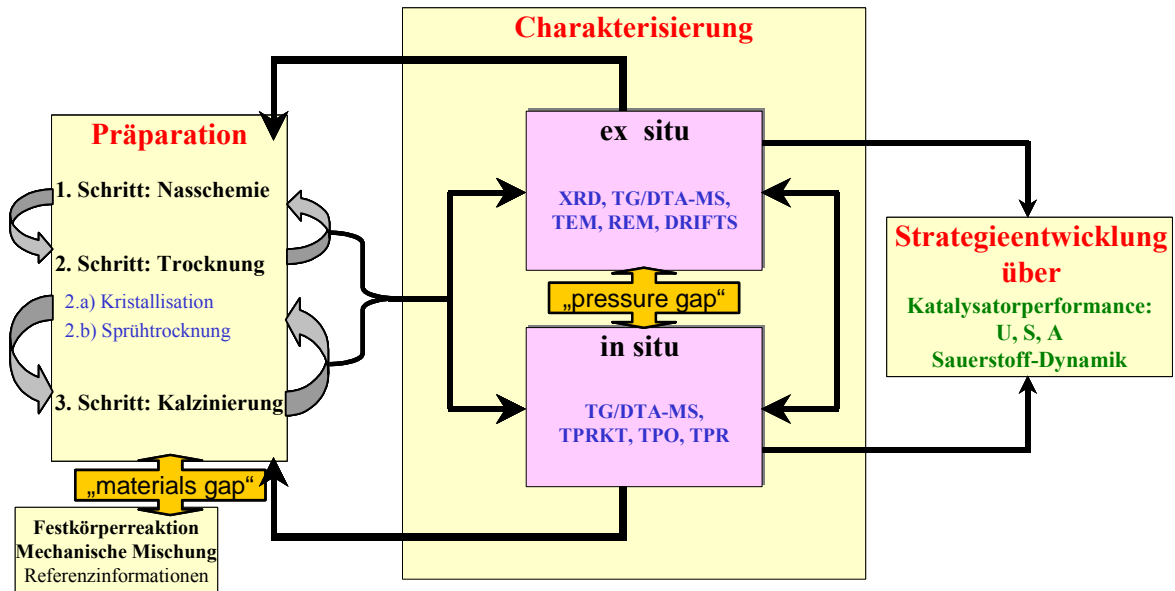


Abb. 4-4 Schema der Präparationsstrategie.

Das Schema der Strategieentwicklung zeigt die erforderlichen Teilabschnitte, zusammengefasst in Präparation, Charakterisierung (ex- sowie in-situ) und schließlich die „Endkontrolle“ des erzielten Ergebnis mittels transienter Experimente zur katalytischen Performance anhand von Umsatz (U), Selektivität (S) und Ausbeute (A). Es wird deutlich, dass alle Teilabschnitte an mehreren Stellen eng verzahnt sind. Deshalb kann ein positives Ergebnis bezüglich gewünschter Eigenschaften des Katalysators nicht isoliert evaluiert und herausgegriffen, sondern muss im Kontext der Gesamtstrategie beurteilt werden.

4.5 Ergebnisse - Eigenschaften der Prekursoren

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Festkörpereigenschaften der Prekursoren, der ersten Zwischenstufe auf dem Weg zur Mo/V/W-Mischoxidsynthese. Dies schließt eine rein physikalische Charakterisierung mittels XRD, BET, REM, TEM, und DRIFTS sowie die thermische Analyse mit TG/DTA-MS und Temperatur-Programmierte-Zersetzung (TPZ) ein. Letztere erfolgte primär mit dem Ziel ein Verständnis für den Kalzinierungsprozess zu entwickeln. In allen Fällen lag der Einfluss der Präparationsparametervariation (Kap. 4.4) im Interessenfokus. Die Diskussion der frisch kalzinierten Mischoxidproben schließt sich im Kap. 4.6 an. Abschließend werden die physikalischen Veränderungen der Eigenschaften im Verlauf der Präparation, als Funktion der Parametervariationen, mit der resultierenden katalytischen Performance (U, S, A) bei der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure korreliert (Kap. 7).

Zusammenfassend sollen als roter Faden die gewonnenen Grunderkenntnisse zu den Prekursorseigenschaften vorausgeschickt werden. Die wichtigsten Abhängigkeiten, sozusagen das Rückrat der Ergebnisdiskussion, sind in Tab. 4-6 präsentiert.

Tab. 4-6 Ergebniszusammenfassung der Prekursorpräparation.

Präparationsvariable	Abhängiger Prekursorparameter
Sprühtrocknung	Röntgenamorph (XRD, TEM); sphärische, glatte Oberflächentopologie (REM), homogene Elementverteilung (EDX), S um $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET), verbesserte thermische Stabilität (TPZ)
Kristallisation	Kristallin-komplex; glatte Oberflächentopologie, homogene Elementverteilung innerhalb eines Kristalliten (EDX)
Mo/V-Metallverhältnis	Einfluss auf Kristallinität, der amorphe Anteil ist Funktion des Mo/V-Verhältnis (XRD), ebenso das Kalzinierverhalten (TPZ), modifiziert thermische Stabilität (TPZ)
W-Dotierungsvariation	Einfluss auf Oberflächenmorphologie (REM, BET), erhöht thermische Stabilität (TPZ)

Präparationsvariable	Abhängiger Prekursorparameter
pH-Wertvariation	<p>Ausgeprägter Einfluss auf Kristallinität (XRD) und Oberflächenmorphologie (REM), weniger auf spez. Oberfläche (BET), sinkender pH-Wert: die thermische Stabilität wird erhöht (K) und herabgesetzt (S), (TPZ).</p> <p>Bemerkenswert: der Einfluss ist in allen Fällen für sprühgetrocknete und kristallisierte Proben gegenläufig.</p>

4.5.1 XRD-, REM-, TEM- und BET-Ergebnisse

Die Arbeiten zur Präparation der Prekursoren wurden durch Strukturuntersuchungen mittels XRD begleitet. Hierbei wurde der Einfluss der wichtigsten Parameter des Präparationsvorgangs (vgl. Kap. 4.4) hinsichtlich der resultierenden Morphologie näher untersucht.

Folgenden Fragenstellungen wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie, BET und REM nachgegangen:

- I. Einfluss der Trocknungsbedingungen (Sprühtrocknung vs. Kristallisation).
- II. Einfluss des Metallverhältnis Mo/V (gesamter Bereich mit 13 Proben).
- III. Einfluss einer Dotierung mit W auf ein konstantes Mo/V-Metallverhältnis: 4/1.
- IV. Einfluss des pH-Wertes (2-7).

4.5.1.1 Einfluss der Trocknungsbedingungen

XRD zu I.:

Für Referenzzwecke wurden die eingesetzten Ammoniummetallate sowohl der Kristallisations- als auch der Sprühtrocknungsmethode ausgesetzt (Methode vgl. Kap. 4.3). Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abb. 4-5 zusammengefasst:

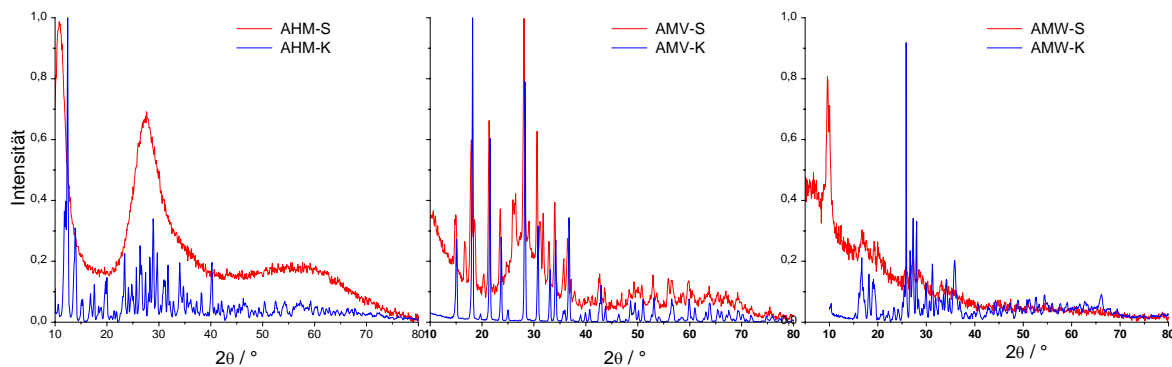


Abb. 4-5 Einfluss der Sprühtrocknung auf AHM, AMV und AMW im Vergleich zu der Kristallisation.

Es ist deutlich sichtbar, dass sich die Sprühtrocknung unter identischen Bedingungen auf die Einzelsubstanzen unterschiedlich stark auswirkt. Es ergibt sich folgende Abstufung im röntgenamorphen Anteil:

$$\text{AHM (S)} > \text{AMW (S)} > \text{AMV (S)}$$

Sprühgetrocknetes Ammoniumheptamolybdat zeigt sich vollständig röntgenamorph mit einem erhöhten Untergrund im 2-Theta-Bereich von 20 – 40°. Bei dem kristallisierten Gegenstück befinden sich im gleichen Bereich die größte Anzahl der Reflexe. Wie bei allen in diesem Kapitel dargestellten Röntgendiffraktogrammen sind durch Referenzmessungen Einflüsse der Probenträgermaterialien auszuschließen.

Sprühgetrocknetes Ammoniummetawolframat zeichnet sich durch einen ausgeprägten röntgenamorphen Untergrund aus. Einige der intensivsten Reflexe im 2-Theta-Bereich von

15 – 35 ° der kristallisierten Probe sind in der sprühgetrockneten stark verbreitert bzw. durch einen erhöhten Untergrund wieder zu finden.

In der sprühgetrockneten Probe des Ammoniummetavanadats lassen sich praktisch alle Reflexe der kristallisierten Probe wiederfinden. Allerdings sind zusätzlich röntgenamorphe Anteile zu erkennen. Diese treten durch den charakteristischen Verlauf des deutlich erhöhten Untergrundes zu Tage.

4.5.1.2 Einfluss des Mo/V-Metallverhältnis

XRD zu I. und II.:

In Abb. 4-6 sind die XRDs der sprühgetrockneten Prekursoren der Mo/V-Variationsreihe dargestellt und in Abb. 4-7 die entsprechende kristallisierte Variante. Als pauschalisierte Hauptaussage lässt sich feststellen, dass Sprühtrocknung zu röntgenamorphen und Kristallisation hingegen zu kristallinen Prekursoren führt. Bei einem hohen Vanadiumanteil ($\text{Mo/V} = 2/3$) beginnen Reflexe aus dem amorphen Untergrund der sprühgetrockneten Proben herauszustoßen, die dem catena-Ammoniumvanadat zugeordnet werden können [Haw-1977]. Hierbei handelt sich um eine kettenartige, metastabile Modifikation. Der Hauptanteil bleibt aber röntgenamorph.

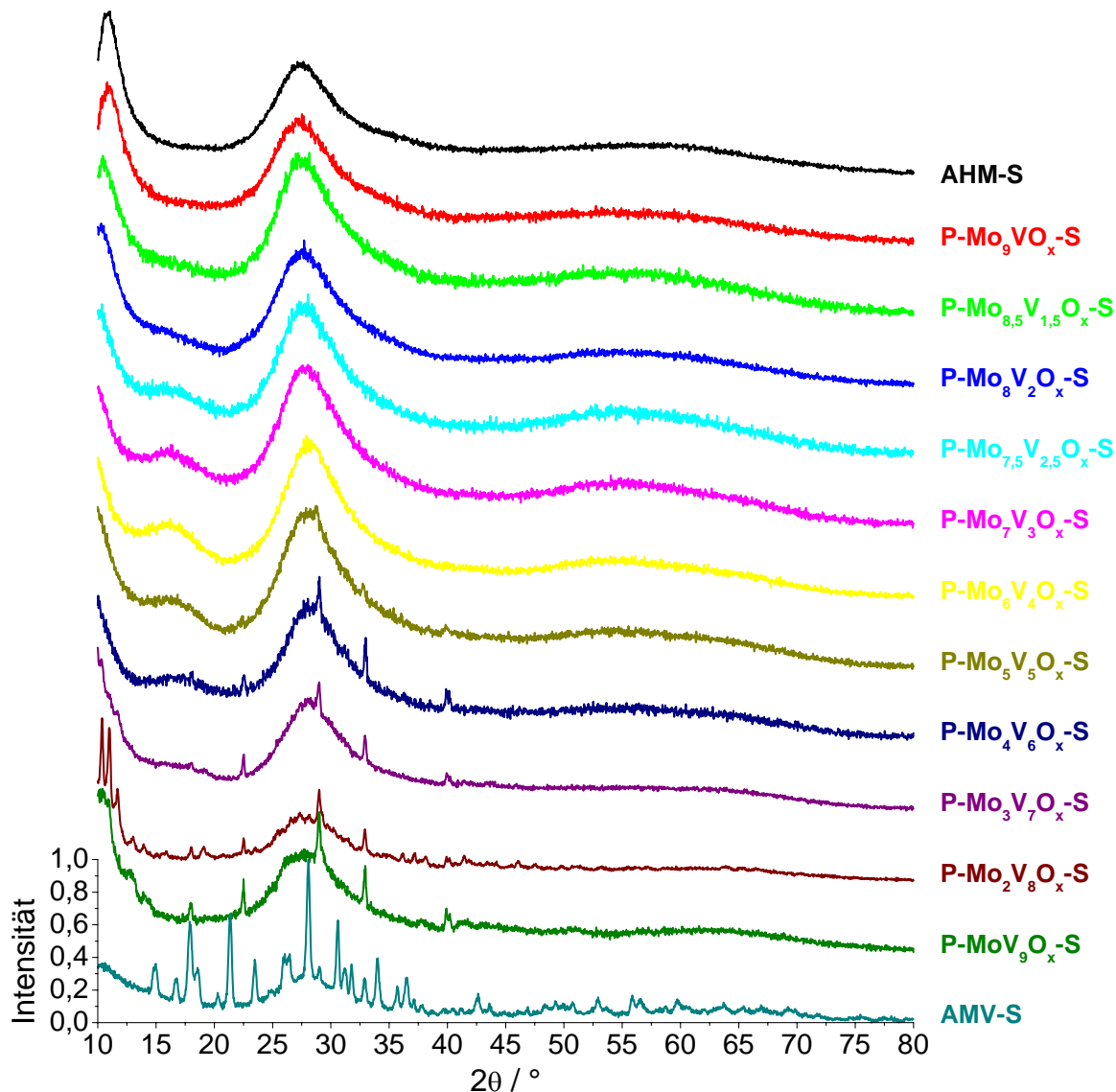


Abb. 4-6: Prekursor (P) Diffraktogramme der Mo/V-Variationsreihe; sprühgetrocknete (S) Proben; die formale Stöchiometrie spiegelt das eingesetzte Metallverhältnis wider.

Die kristallisierten Gegenstücke zeigen durchweg einen ausgesprochen kristallinen Habitus mit komplexer Zusammensetzung und einem geringen amorphen Anteil. Diese röntgenamorphen Teilbereiche treten durch einen entsprechenden Untergrund in den Röntgendiffraktogrammen hervor. Der amorphe Untergrund entspricht dem charakteristische Verlauf der sprühgetrockneten Proben, bei gleichem Mo/V-Verhältnis (vgl. Abb. 4-6 mit Abb. 4-7).

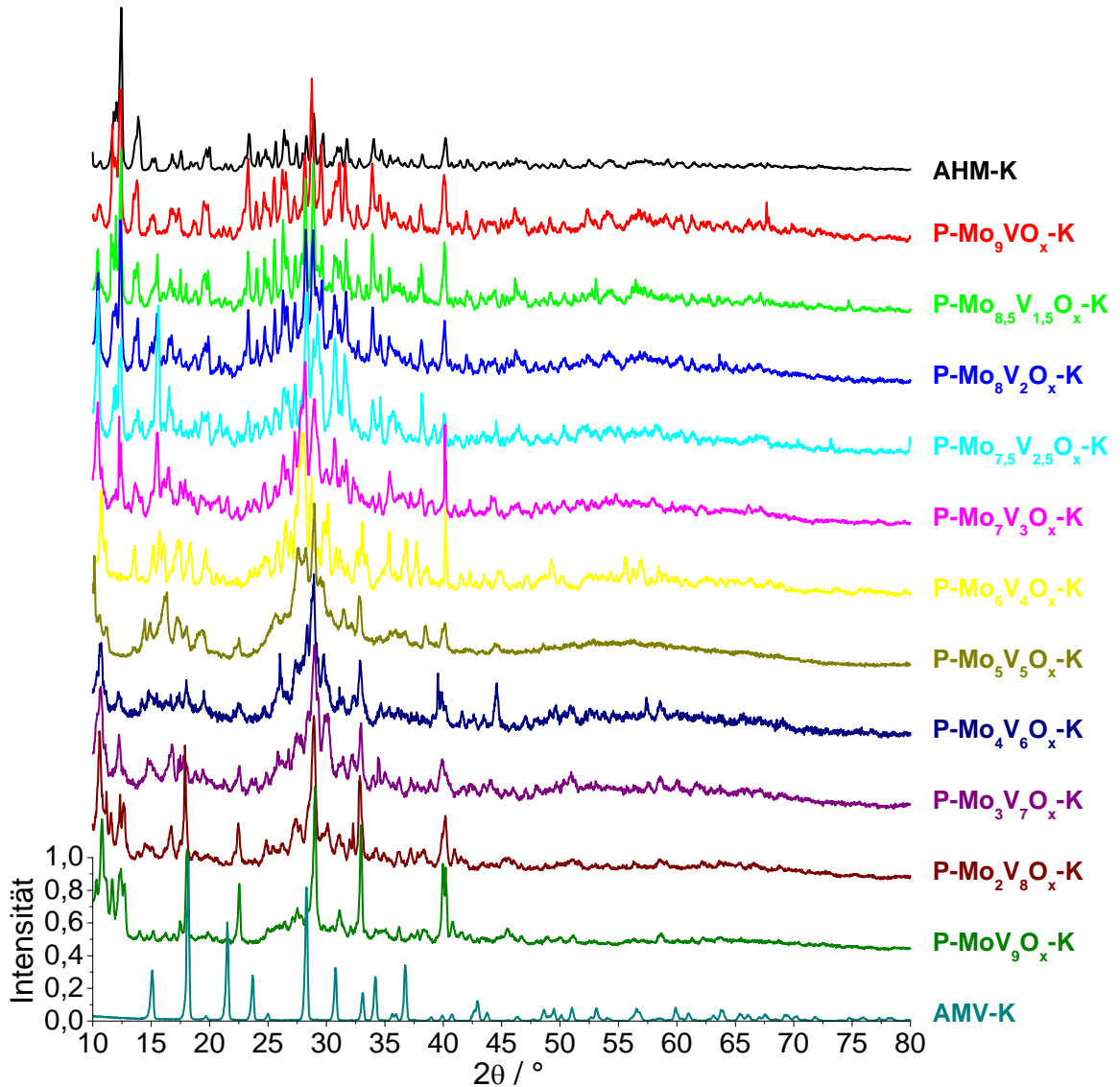


Abb. 4-7 Präkursor (P) Diffraktogramme der Mo/V-Variationsreihe; kristallisierte (K) Proben; die formale Stöchiometrie spiegelt das eingesetzte Metallverhältnis wider.

Bei den kristallisierten Proben lassen sich auf der Mo-reichen Seite Reste von AHM im Präkursor wiederfinden. Die sich ausbildenden Heteropolyoxometallate sind in diesem Bereich offensichtlich mit Mo-Oxospezies gesättigt. Das überschüssige Mo liegt zum Teil unverändert als AHM vor.

Ein analoges Verhalten auf der V-reichen Seite kann für AMV nicht gefunden werden.

BET zu I. und II.: Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen (a_{BET}) der kristallisierten als auch der sprühtrockneten Präkursoren erfolgte mittels

Tiefemperaturstickstoffabsorption (BET). Die ermittelten spezifischen Oberflächen der kristallisierten Prekursoren sind mit Werten zwischen $0,7$ und $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sehr klein und befinden sich bereits im Bereich der Fehlergrenze. Die sprühgetrockneten Prekursoren weisen eine um den Faktor zwei größere spez. Oberflächen mit Werten zwischen $1,5$ und $2,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

REM zu I. und II.: Dieses Ergebnis wird durch REM Untersuchungen (Abb. 4-8) untermauert, welche die kleineren sprühgetrockneten Partikel aufzeigt und somit auch eine größere BET-Oberfläche erwarten lässt.

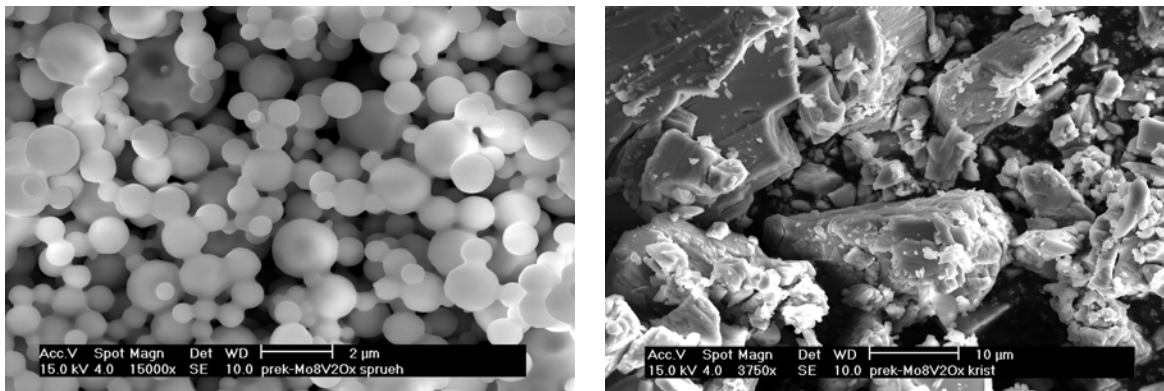


Abb. 4-8 REM-Aufnahmen der Prekursoren zum $\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ Mischoxid. (links: sprühgetrocknetes Pulver (S) 15000fache Vergrößerung, rechts: kristallisiertes und gemörsertes Pulver 3750fache Vergrößerung).

Die in Abb. 4-8 präsentierten REM-Aufnahmen stehen stellvertretend für die gesamte Mo/V-Variationsreihe. Der charakteristische Einfluss der Trocknungsmethode ist in der unterschiedlichen Oberflächentopologie deutlich zu erkennen. Die Sprühtrocknung führt zu sphärischen, glatten Partikeln, bei denen keine ausgeprägten Oberflächenmerkmale zu erkennen sind. Darüber hinaus ist das so erhaltene Pulver durch eine enge Partikelgrößenverteilung gekennzeichnet. Die mittlere Partikelgröße liegt wenig unter $1 \mu\text{m}$. Die Kristallisation der wässrigen Prekursorenlösung hingegen führt zu gut definierten kristallinen Partikeln und entspricht damit dem XRD-Befund (vgl. Abb. 4-7). Die Kristallite zeichnen sich durch einen schichtartigen Aufbau mit einer ebenförmigen, wenig facettierten Oberfläche aus. Die kleineren Partikel sind Bruchstücke, die durch den Mörserprozess entstanden sind und aus den gut zu erkennenden größeren Einheiten hervorgingen.

TEM zu I. und II.:

Die Ergebnisse aus den XRD-Untersuchungen konnten via TEM unter Verwendung der Elektronenbeugung (SAD-Analytik) bestätigt werden. Die sprühgetrockneten Proben weisen ein völlig amorphe Morphologie auf – nicht nur über den Bulk gemittelt (XRD) sondern auch auf lokaler Ebene der individuellen Partikel (SAD). Auch für die kristallisierten Proben gilt das bereits anhand der XRD-Untersuchungen diskutierte.

4.5.1.3 Einfluss der W-Dotierung auf ein konstantes Mo/V-Verhältnis

Im Folgenden werden die gefundenen Charakteristika der Prekursorseigenschaften bei einer W-Dotierung zum Mo/V-Matrixverhältnis von 4/1 zusammengefasst. Es wird abermals eine sprühgetrocknete bzw. kristallisierte Charge untersucht und in einen direkten Vergleich gestellt.

XRD zu III.:

Auch nach Dotierung einer $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ -Matrix mit steigendem W-Anteilen (vgl. Abb. 4-9, von unten nach oben) zeigt sich keine wesentliche Veränderung im XRD bei den sprühgetrockneten Prekursoren. Das Erscheinungsbild ist durchweg röntgenamorph mit dem bereits beschriebenen, charakteristischen Untergrund. Analoges gilt auch für die kristallisierten Prekursoren. Der durchweg kristalline Habitus wird durch Zusatz an W nicht beeinflusst. Des weiteren sind die Hauptreflexe in allen Proben wiederzufinden, lediglich die Intensitätsverhältnisse ändern sich.

AMW lässt sich in keiner der Prekursoren wiederfinden. Dies ist ein Hinweis auf einen vollständigen Einbau in die Ammonium-Heteropolyoxometallate.

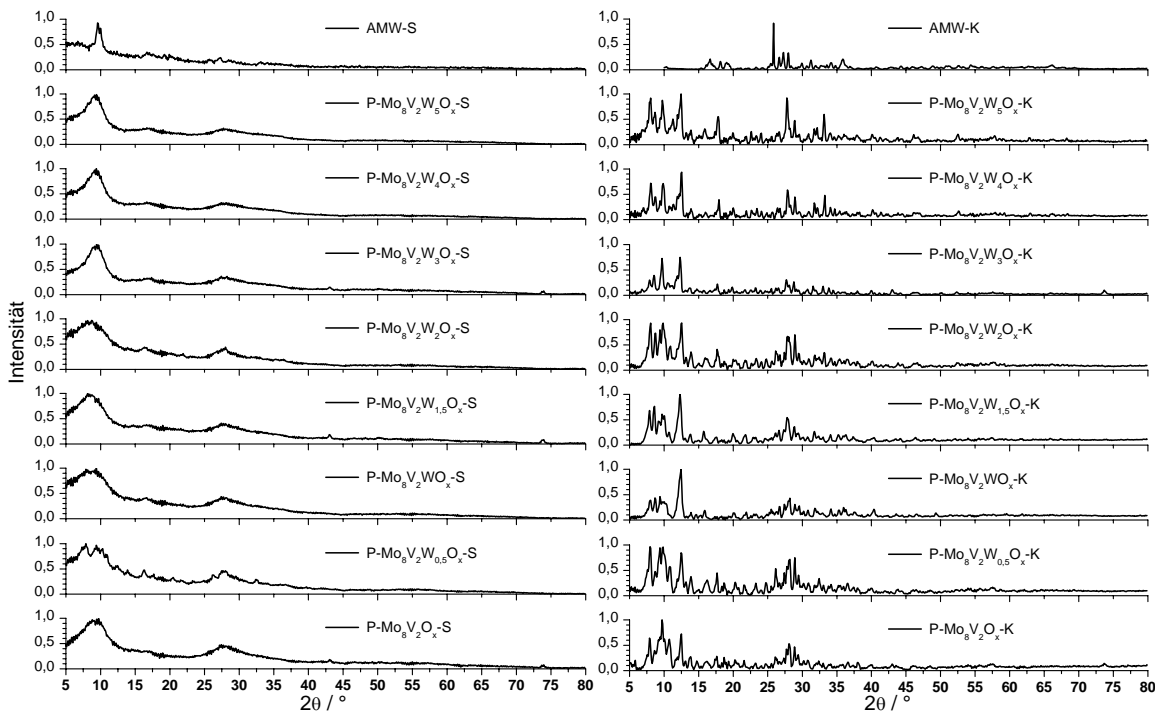


Abb. 4-9 Präkursor (P) Diffraktogramme der W-Variationsreihe; (links: sprühgetrocknete (S) Proben; rechts: kristallisierten (K) Proben). Die $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ -Matrix wurde mit verschiedenen W-Anteilen dotiert. Die formale Stöchiometrie spiegelt das eingesetzte Metallverhältnis wider.

Die bereits bekannten Erkenntnisse aus der Mo/V-Variationsreihe (voranstehendes Kap. 4.5.1.2) über den Einfluss der Sprühtrocknung vs. Kristallisation kann vollständig auf das W-haltige System übertragen werden:

BET zu III.:

Die ermittelten spezifischen Oberflächen der kristallisierten und der sprühgetrockneten Präkursoren sind mit Werten zwischen $1,0$ und $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ebenfalls sehr klein. Die bei den W-freien Proben gefundene Tendenz, dass sprühgetrocknete Präkursoren eine ca. doppelt größere Oberfläche aufweisen ist bei den W-haltigen Proben nicht mehr zu finden. Die Abweichungen liegen hier innerhalb der Fehlergrenze.

REM zu III.:

Die Oberflächen-Morphologie der W-haltigen Präkursoren verändert sich im Vergleich zu W-freien Mo/V-Matrixpräkursoren nur geringfügig, wie aus dem Vergleich von Abb. 4-9 und Abb. 4-10 hervorgeht.

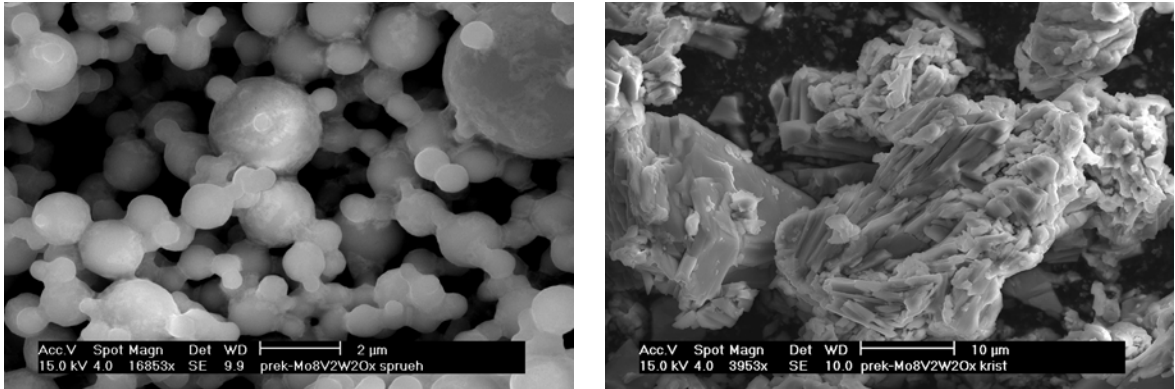


Abb. 4-10 REM-Aufnahmen der W-haltigen Prekursoren zum $\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$ Mischoxid. (links: sprühtrocknetes Pulver (S) 16853fache Vergrößerung, rechts: kristallisiertes und gemörstertes Pulver 3953fache Vergrößerung).

Auf der Oberfläche der sphärischen Partikel (S) lassen sich im Gegensatz zu den W-freien Proben unregelmäßige Anlagerungen erkennen. Bei den kristallinen Prekursoren prägt sich die plattenförmige Kristallform stärker aus. Des weiteren nimmt die Kristallitgröße der einzelnen Platten ab und erscheinen teilweise stabförmig. Die Oberfläche ist stärker strukturiert, es lassen sich weniger ebene, zusammenhängende Oberflächenstrukturanteile finden.

4.5.1.4 Einfluss des pH -Wertes

XRD zu IV.:

Der Einfluss des pH -Wertes ist bemerkenswert. Für die sprühtrockneten Prekursoren wird zunächst das erwartete Verhalten gefunden - sie sind röntgenamorph. Bei näherer Betrachtung fällt allerdings auf, dass die sehr breiten „Peaks“ im Untergrund bei einem pH -Wert von 2 etwas schmaler werden (z. B. um 2θ -Werte: 17, 22, 27 und 56, vgl. Abb. 4-11). Zusätzlich treten hier andeutungsweise wenige Reflexe aus dem Untergrund hervor, deren Lagen identisch mit denen des kristallisierten Prekursors bei $\text{pH} = 2$ sind.

Bei den kristallisierten Prekursoren hingegen steigt der röntgenamorphe Anteil mit fallendem pH -Wert. Bei $\text{pH} = 2$ wird das gemessene XRD dem des sprühtrockneten sehr ähnlich. Die Abnahme der Kristallinität spiegelt sich auch in der Oberflächentopologie

wider (vgl. REM-Aufnahmen, Abb. 4-13). Somit kann bei der kristallisierten und der sprühgetrockneten Variante ein gegenläufiges Verhalten als Funktion des pH -Wertes festgestellt werden.

Folglich lässt sich der pH -Wert der Prekursorenlösung in Kombination mit der Trocknungsmethode als effektives Werkzeug einsetzen, um die Kristallinität der Prekursoren zu verifizieren.

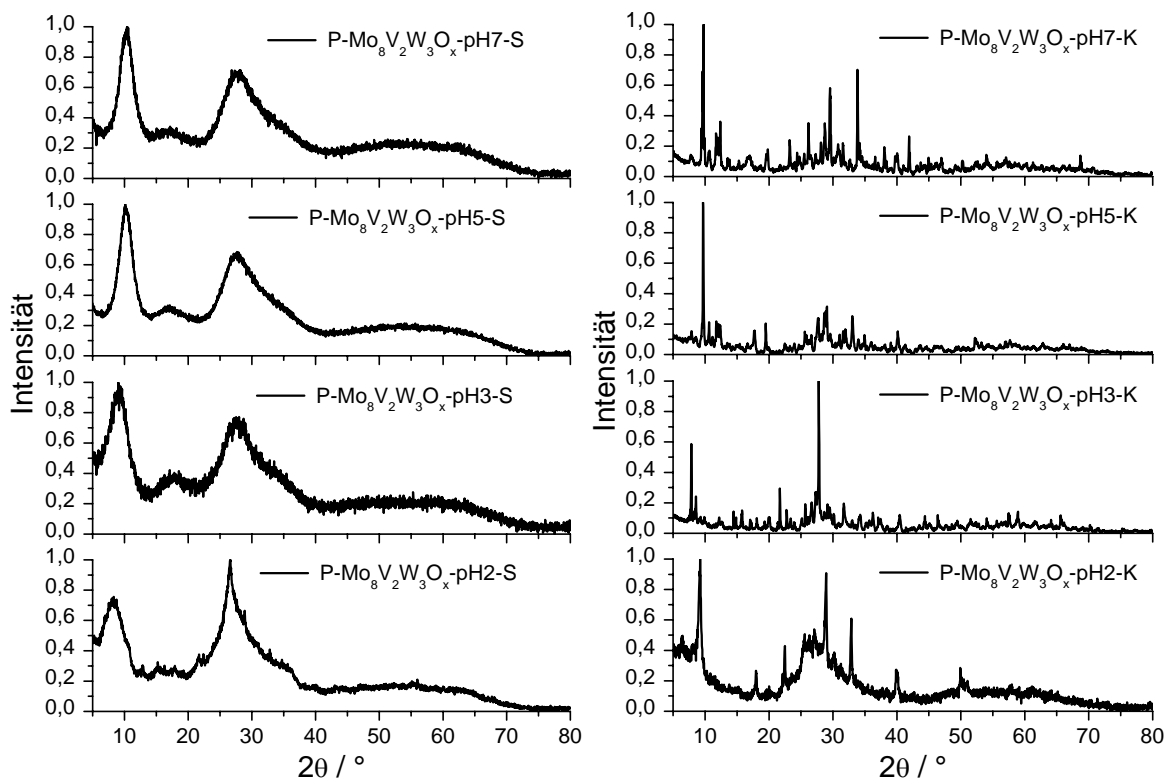


Abb. 4-11 Präkursor (P) Diffraktogramme der pH -Variationsreihe; (links: sprühgetrocknete (S) Proben; rechts: kristallisierten (K) Proben). Das Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ wurde mit festem Metallverhältnis bei unterschiedlichen pH -Werten präpariert. Die formale Stöchiometrie spiegelt des eingesetzte Metallverhältnis wider.

BET zu IV.:

Die ermittelten spezifischen Oberflächen der pH -Variationsreihen zeigen ebenfalls einen interessanten Verlauf. Sowohl die sprühgetrockneten, als auch die kristallisierten Prekursoren weisen, wie schon bei den bereits vorgestellten Variationsreihen, sehr kleine Oberflächen auf.

Die gemessenen Werte (a_{BET}) der sprühgetrockneten Proben ($a_{\text{BET}}=0,6$ ($\text{pH} = 7$) und $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$)) weisen mit sinkendem pH einen steigenden, die spez. Oberfläche der kristallisierten Proben hingegen einen fallenden Trend auf. Die Werte sind hier mit Werten zwischen $0,9$ ($\text{pH} = 2$) und $1,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) ebenfalls sehr klein. Der gegenläufige Trend bei der sprühgetrockneten und kristallisierten Proben schneidet sich bei ca. $\text{pH} = 5$ mit jeweils $a_{\text{BET}} = 1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$:

(K) - Proben:	$a_{\text{BET}}, (\text{pH} = 2) < (\text{pH} = 7)$
(S) - Proben:	$a_{\text{BET}}, (\text{pH} = 2) > (\text{pH} = 7)$
(S) - und (K) - Proben:	$a_{\text{BET}} \approx 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei $\text{pH} = 5$

Der gefundene Trend wird durch die mittels REM beobachtete Oberflächentopologie in den Abb. 4-12 (S) und Abb. 4-13 (K) untermauert. Als möglicher Erklärungsansatz dient hierbei die mittels REM gefundenen Oberflächenmorphologie als Funktion des pH -Wertes.

REM zu IV.:

Zur Verdeutlichung des pH -Wert Einflusses auf die Oberflächentopologie der Prekursoren sind die beiden Präparationsendwerte ($\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 7$) der pH -Variation dargestellt. Als „Mittelwert“ kann $\text{pH} = 5$ angesehen werden, die entsprechende REM-Aufnahme wurde schon bei der W-Variationsreihe z. B. in Abb. 4-9 dargestellt.

In Abb. 4-12 ist auf der linken Seite der sprühgetrocknete W-haltige Prekursor bei $\text{pH} = 7$, auf der rechten Seite bei $\text{pH} = 2$ abgebildet. Die charakteristisch sphärischen Partikel mit glatter Oberfläche, die bisher diskutiert wurden (z. B. in Abb. 4-8 oder Abb. 4-9), sind in beiden Darstellungen mit erheblich modifizierter Morphologie wieder zu finden.

Die Kugeln sind bei $\text{pH} = 7$ in einer gallertartigen Masse eingebettet und nur noch vereinzelt als einzelne Kugel zu identifizieren. Die Oberfläche ist völlig facettenfrei. Dass es sich hierbei tatsächlich um eingebettete Kugeln handelt wird deutlich, wenn man sich die REM-Aufnahmen der entsprechenden kalzinierten Proben betrachtet (vgl. Kap. 4.6.1.4, Abb. 4-51 bis Abb. 4-52). Nach dem Kalzinierungsprozess treten wieder die bereits beschrieben

sphärischen Körper mit glatter Oberfläche zu Tage. Die gallertartige Matrix ist praktisch vollständig verschwunden.

Bei einem pH -Wert von 2 sind die bekannten sphärischen Partikel klar zu erkennen, allerdings ist die Oberfläche deutlich facettiert. Das Gesamterscheinungsbild ist knollenartig. Diese Facettierung erklärt auch die mittels BET gefundenen größeren Oberflächen bei $pH = 2$ im Vergleich zu der bei $pH = 7$ präparierten Probe. Prekursorproben, die aus Lösungen bei $pH = 3$ oder 5 hervorgehen, zeigen Übergangszustände in der Oberflächentopologie, die über glatte, getrennte und sphärische Partikel verlaufen.

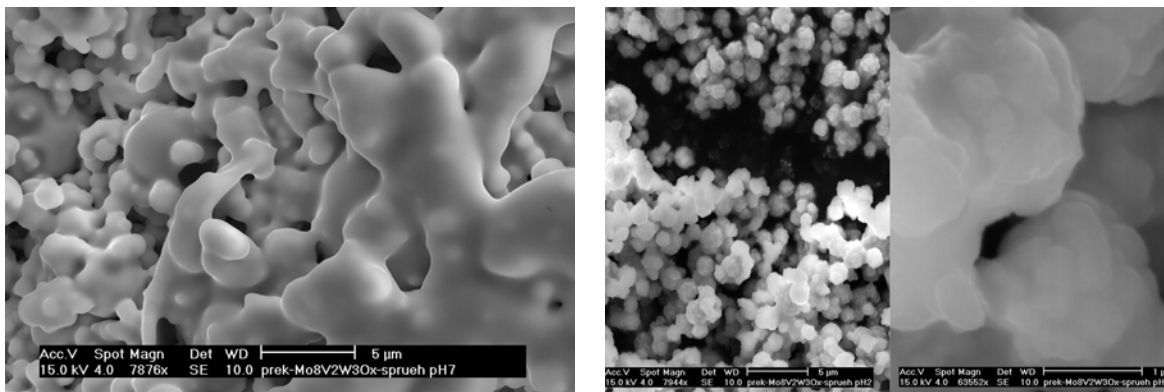


Abb. 4-12 REM-Aufnahmen zu der pH -Variationsreihe der sprühgetrockneten Prekursoren zum $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ Mischoxid. (links: sprühgetrocknetes Pulver (S) bei $pH = 7$, 3944 und 15776fache Vergrößerung, rechts: sprühgetrocknetes Pulver (S) bei $pH = 2$, 3944 und 31546fache Vergrößerung).

Das konträre Verhalten der kristallisierten Prekursoren zu denen aus der sprühgetrockneten Variante bezüglich XRD- und BET-Untersuchungen als Funktion des pH -Wertes wird auch bei den REM-Aufnahmen deutlich (Abb. 4-13).

Während sich bei $pH = 7$ klar definierte Kristallite mit größtenteils glatter Oberfläche und schichtförmiger Morphologie ausbilden, entstehen bei $pH = 2$ optisch schlecht zu trennende, wenig definierte Kristallite. Diese besitzen darüber hinaus knollenartige Aufwachsungen, die denen des sprühgetrockneten Prekursors bei $pH = 2$ ähneln.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse unterstützen die bereits diskutierten BET-Ergebnisse. Die sich bei $pH = 7$ ausbildende klar definierte Schichtstruktur bringt tiefe Spalten und Risse mit sich und bietet dem entsprechend eine größere spez. Oberfläche als die kristallisierten Prekursoren bei $pH = 2$. Deren Oberfläche ist zwar stark facettiert, aber es lassen sich weder Spalten noch Risse finden. Bei dieser Betrachtung wird vorausgesetzt, dass die innere Oberfläche aufgrund von Poren oder strukturbedingten Kanälen bei beiden Trocknungsvarianten vernachlässigt werden kann.

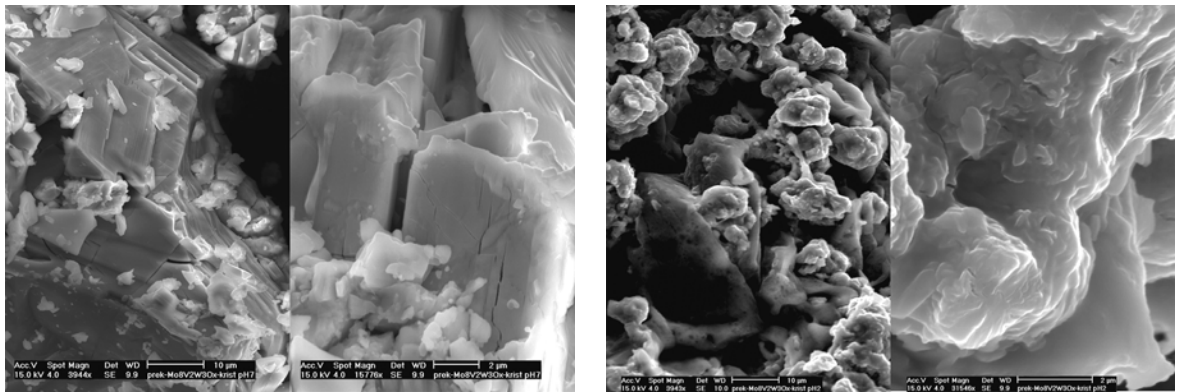


Abb. 4-13 REM-Aufnahmen zu der pH -Variationsreihe der kristallisierten Prekursoren zum $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ Mischoxid. (links: kristallisiertes und gemörstertes Pulver (K) bei $pH = 7$, 3944 und 15776fache Vergrößerung, rechts: kristallisiertes und gemörstertes Pulver (K) bei $pH = 2$, 3944 und 31546fache Vergrößerung).

4.5.1.5 Zusammenfassung der physikalischen Prekursorencharakterisierung

Als Kernaussage kann festgehalten werden, dass Sprühtrocknung zu röntgenamorphen oder zumindest aus kristallographischer Sicht zu stark fehlgeordneten Festkörpersystemen führt. Im Vergleich zu der Kristallisationsvariante entstehen verschiedene Systeme. Dies ist dennoch keine starre Definition, sondern vielmehr ist der tatsächliche Einfluss der Sprühtrocknung auf die mittels XRD, BET und REM erfassbaren Festkörpereigenschaften der Prekursoren in dehnbaren Grenzen zu suchen. Denn die betrachteten oxidischen Systeme lassen sich im vollem Umfang ihrer intrinsischen Systemgrenzen, durch die Auswahl der Parameter des wässrigen Präparationsschritts, inklusive der Trocknungsmethode bestimmen (Metallverhältnis Mo/V bzw. Mo/V/W, pH -Wert der Lösung, Sprühtrocknung vs. Kristallisation). Das ist die zweite wichtige Erkenntnis, die

sich aus der Gesamtheit der angewendeten physikalischen Charakterisierungsmethoden extrahieren lässt. Die Festkörpereigenschaften der untersuchten oxidischen Systeme ergeben sich prinzipiell aus der Summe aller möglichen Präparationsparameter. Jedoch hat sich deutlich gezeigt, dass die Einflussgrenzen der einzelnen Parameter unterschiedlich sind und sich nur teilweise überschneiden. Dieses Erkenntnis eröffnet die Option gezielte Modifikationen durch eine planbare Vorauswahl der sich ergebenden Schnittmengen (bzgl. der Einflussgrenzen von Präparationsparametern) an dem Festkörpersystem vorzunehmen. Konsequenterweise gilt es im zweiten Schritt herauszufinden welche dieser Prekursoreigenschaften durch die Kalzinierungsprozedur erhalten bleiben bzw. durch die Kalzinierungsbedingungen gezielt modifiziert werden können und welche Eigenschaften in keinem Fall zu erhalten sind (vgl. dazu Kap. 4.6). Ein weiterer Aspekt ist, welche Prekursoreigenschaften möglicherweise den Grundstein für eine interessante katalytische Eigenschaft bilden.

Für die Praxis eröffnet sich u. a. Folgende Anwendung: Erweisen sich nun bestimmte Festkörpereigenschaften als günstig für die Katalysatorperformance (z. B. ein Mindestanteil an amorpher Phase oder eine verbesserte thermische Stabilität), so kann dieser Zustand von Beginn an mit den erworbenen Kenntnissen durch maßgeschneiderte Präparation herbeigeführt werden. Aber auch für die Grundlagenforschung ist dieser Ansatz interessant. Denn er erlaubt den katalytisch optimalen Zustand gezielt und in engen Grenzen zu modifizieren. Auf diese Weise wird ein rationaler Ansatz eröffnet und es gilt dessen Natur und Ursprung verstehen zu lernen.

4.5.2 Ergebnisse der TPZ-Experimente: TG/DTA-MS-Analytik

Abschließend werden die Ergebnisse, der im vorangestellten Kap. 4.5.1 anhand von XRD-, REM- und BET-Untersuchungen diskutierten Parametervariationsreihen der Prekursoren (S und K), noch unter Verwendung der Thermogravimetrie mit MS-Kopplung besprochen. Der Schwerpunkt der Diskussion ist dabei auf die Vorgänge der thermischen Zersetzung (Temperatur-Programmierte-Zersetzung, TPZ) der Prekursoren gelegt, da mit

den so gewonnenen Erkenntnissen die Basis für die Auswahl der Kalzinierbedingungen geschaffen wurde. Somit ist der folgende Abschnitt als ein wichtiges Bindeglied in der Präparationsstrategie einzuordnen. Es verknüpft die Eigenschaften der Prekursoren mit denen der frischen Mischoxide.

In völliger Analogie zum vorangegangenen Abschnitt wird der Einfluss der wichtigsten Parameter des Präparationsvorgangs (vgl. Kap.4.5.1) beleuchtet:

- I. Einfluss der Trocknungsbedingungen (Sprühtrocknung vs. Kristallisation).
- II. Einfluss des Metallverhältnis Mo/V (gesamter Bereich mit 13 Proben).
- III. Einfluss einer Dotierung mit W auf ein konstantes Mo/V-Metallverhältnis (4/1).
- IV. Einfluss des *pH*-Wertes (2-7).

Hinzu kommen offene Fragestellungen, die zur Klärung der Temperatur-Grenzen der Kalzinierbedingungen von Interesse sind und mit den unter I. bis IV. angeführten Parameter in direktem Zusammenhang stehen.

- **„Erlaubter“ Temperaturbereich**, der eine irreversible thermische Schädigung der katalytischen Aktivität ausschließt. Die metastabilen Strukturanteile müssen erhalten bleiben.
- **„Notwendiger“ Temperaturbereich**, um NH_4^+ - sowie NO_x^- -Feststoffanteile thermisch zu entfernen. Aus „erlaubtem“ und „notwendigem“ Temperaturbereich bildet sich die Schnittmenge für eine praktische Durchführung.
- **„Beschränkung“ der Kalzinierdauer**, um für die katalytische Performance wichtige amorphe Teilbereiche im Festkörper zu erhalten.

Das verwendete Temperaturprogramm der Zersetzung besteht aus einer Spülperiode unter Inertgas (Ar) mit einer Starttemperatur von 25 °C und einer Endtemperatur von 30 °C mit einer Haltezeit von 45 min und der sich anschließenden Zersetzungsrampe mit einer

Starttemperatur von 30 °C und einer Endtemperatur von 560 °C. Die Heizrate beträgt 10 K min⁻¹. Das Programm ist in Abb. 4-14 grafisch dargestellt:

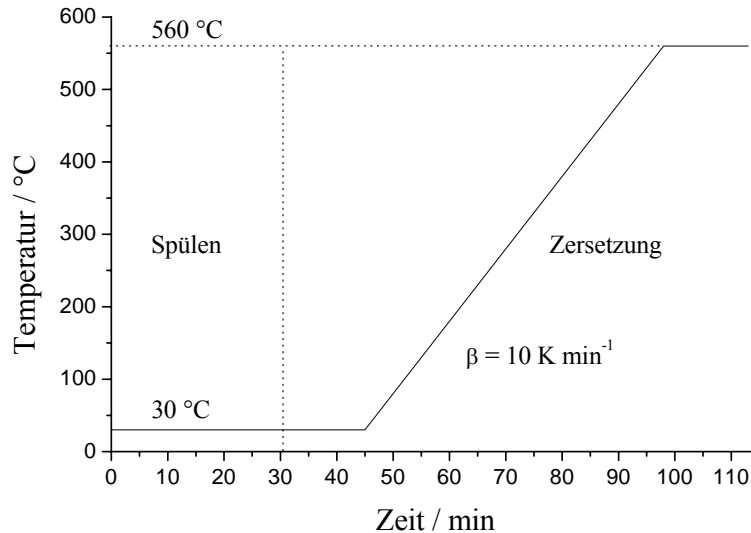


Abb. 4-14 Temperaturprogramm für die thermische Zersetzung der Prekursoren (TPZ).

4.5.2.1 Einfluss der Trocknungsbedingungen

Als Referenzmessungen sind in Abb. 4-15 die einzelnen Ammoniummetallate dargestellt, zum einem aus der sprühgetrocknete Variante stammend als auch die kristallisierten Proben. Durch deren Vergleich mit den Proben aus den Variationsreihen lassen sich auf einen Blick rein additive bzw. synergetische Effekte aber auch die thermische Stabilität im Zersetzungsverhalten erkennen.

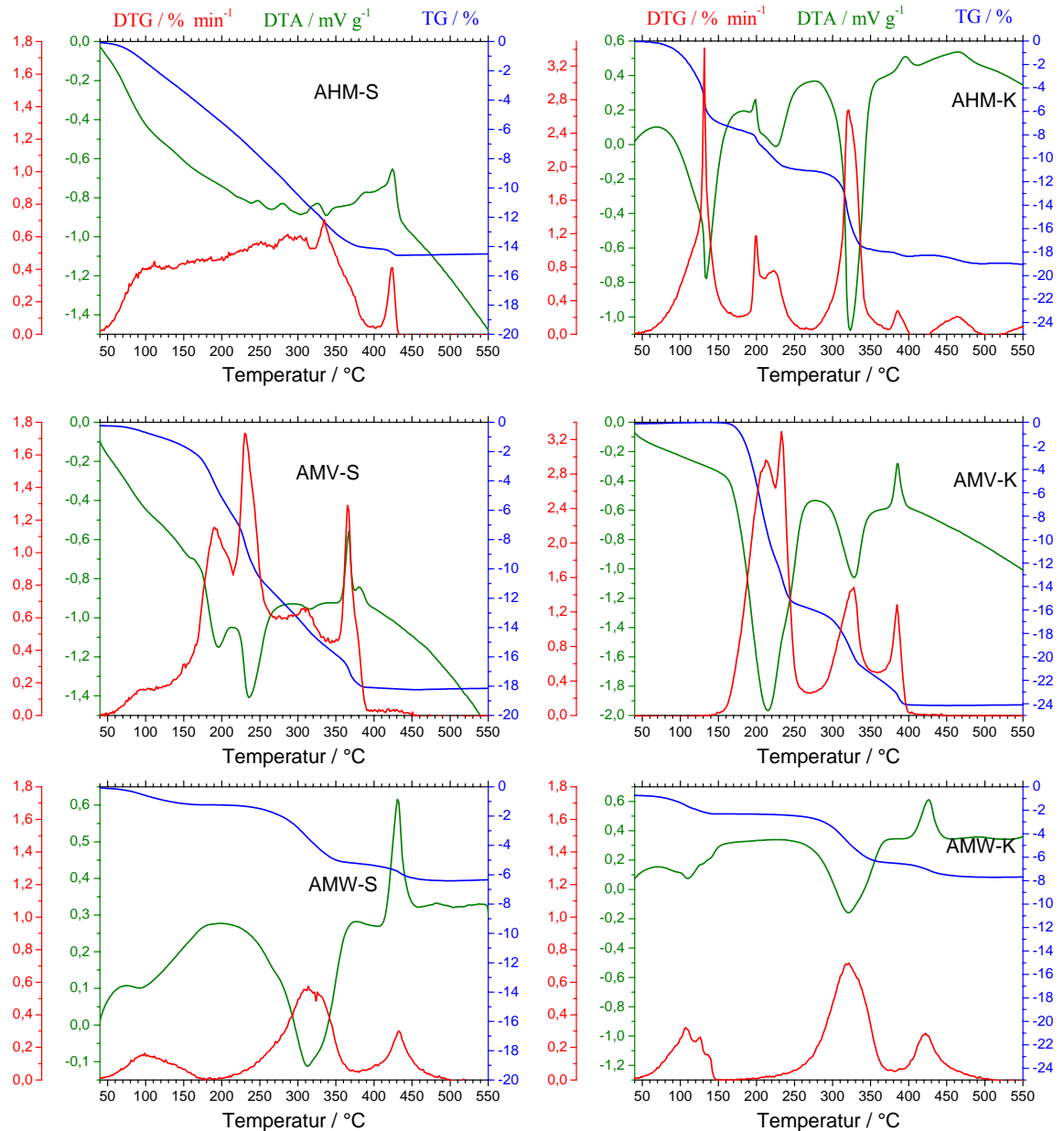


Abb. 4-15 TPZ der Ausgangskomponenten. Einfluss der Sprühtrocknung (rechts: kristallisiert; links: sprühgetrocknet).

Die gezeigten Thermogramme bestätigen die XRD-Untersuchungen (vgl. Abb. 4-5). Der Einfluss der Sprühtrocknung ist bei AHM am größten und bei AMW sowie bei AMV kaum ausgeprägt. Die bei den kristallisierten Proben klar definierten Prozesse (DTG und DTA) sind bei den sprühgetrockneten Proben verbreitert, beim sprühgetrockneten AHM nicht mehr definiert. Der mittels XRD gefundene röntgenamorphe Anteil korreliert mit den TG-Untersuchungen.

Der Einfluss der Sprühtrocknung nimmt in folgender Reihe ab:

$$\text{AHM (S)} > \text{AMW (S)} \approx \text{AMV (S)}$$

In Tab. 4-7 sind die wesentlichen Informationen aus den in Abb. 4-15 dargestellten thermogravimetrischen Messungen an den reinen Ammoniummetallate zusammengefasst. Der prozentuale Massenverlust während des Kalziniervorgangs wird dem theoretischen Wert bei vollständiger Zersetzung der flüchtigen Komponenten (NH_4^+ , NO_3^- und H_2O) gegenübergestellt. Angegeben ist auch die prozentuale Abweichung vom theoretischen Wert. Negative Werte bedeuten einen größeren Massenverlust als erwartet, positive Abweichungen einen kleineren Wert als angenommen. Diese Abweichungen sind ein Hinweis auf durch Autoreduktion verursachten Sauerstoffverlust des Festkörpers. Die Berechnung erfolgt nach Gl. 4-1. Die Bestimmung des theoretischen Wertes bei Ammoniumwolframat ist problematisch; da der Wassergehalt nicht genau bekannt ist und je nach Lagerung variieren kann. Unter der Voraussetzung der vollständigen Zersetzung des Wolframats und unter Ausschluss eines Autoreduktionsprozesses (s. u.) kann mittels der Thermogravimetrie der Wassergehalt auf ca. 2 mol pro Formeleinheit ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 2$) bestimmt werden.

$$\Delta TG [\%] = 1 - \frac{\Delta TG_{\text{theoret.}}}{\Delta TG_{\text{TPZ.}}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Tab. 4-7 Zusammenfassung der TG/DTA-Ergebnisse aus den TPZ der Edukt-Ammoniumsalze (S) und (K) Proben.

Ammoniumsalz / Trocknung	AHM / (S)	AHM / (K)	AMV / (S)	AMV / (K)	AMW/ (S)	AMW / (K)
TPZ Massenverlust / %	14,5	19	18,2	24,1	6,36	7,6
Theo. Massenverlust / %	18,45	18,45	22,22	22,22	7,51	7,51
ΔTG / % (vom theo. Wert)	-27,2	2,9	-22,1	7,8	-18,1	1,2

Ammoniumsalz / Trocknung	AHM / (S)	AHM / (K)	AMV / (S)	AMV / (K)	AMW/ (S)	AMW / (K)
Anzahl der Prozesse aus DTG - (Lage / °C)	1 + ? 424	6 (127, 193, 209, 296, 348, 383)	6 (100, 190, 230, 312, 365, 410)	4 (194, 212, 308, 363)	3 (99, 313, 433)	3 (108, 318, 422)
Endotherme Prozesse aus DTA - (Lage / °C)	?	4 (127, 209, 296, 348)	4 (100, 190, 230, 312)	2 (194, 212, 308)	2 (99, 313)	2 (108, 318)
Exotherme Prozesse aus DTA - (Lage / °C), <u>Rekristallisation der metastabilen Phase(n)</u>	1 + ?? (424)	2 (193, 383)	2 (366, 383)	1 (385)	1 (433)	1 (422)

Zum weiterführenden Verständnis der TPZ-Experimente ist in Abb. 4-16 stellvertretend die TG/DTA-Zersetzungsmessung von kristallisierten AMV samt den mittels MS-Analytik detektierten Zersetzungsprodukten vorgestellt. Der Verlauf des DTG-Signals ist komplementär zu dem der detektierten Zersetzungsprodukten. Zum einen wird deutlich, dass der Zersetzungsprozess durch die Abgabe von Wasser und Ammoniak dominiert wird.

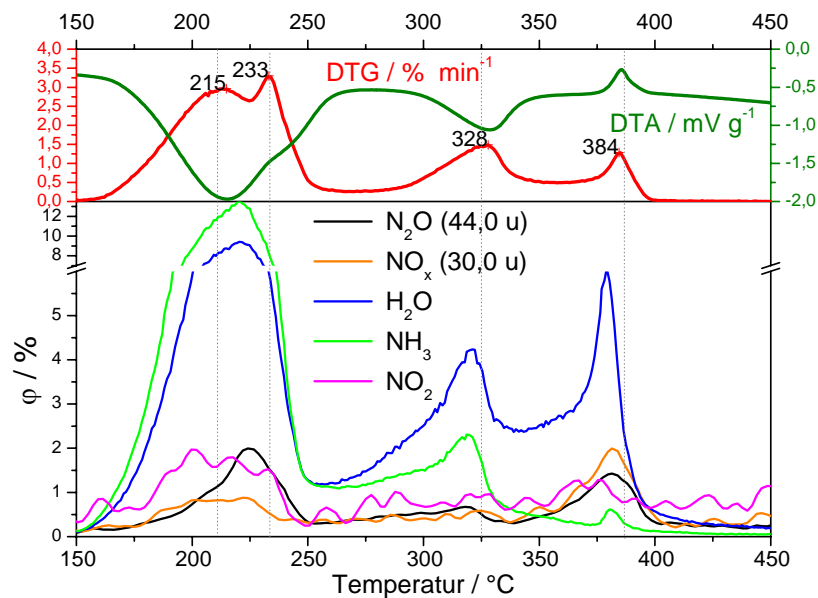


Abb. 4-16 Thermische Zersetzung (TPZ): DTG/DTA-Signale des AMV-Prekursors (K) mit MS gekoppelter Analytik.

Zum anderen ist aber auch klar ersichtlich, dass ein Autoreduktionsprozess abläuft. Dies wird durch die Detektion der NO_x -Komponenten deutlich. Die Vielzahl der detektierten O-haltigen Spezies (NO , N_2O , NO_2 und H_2O) neben NH_3 weist auf einen sehr komplexen Vorgang hin. Hierbei wird z. B. NH_3 durch Festkörpersauerstoff oxidiert und der Prekursor reduziert. Die Intensität der NO_x -Zersetzungscomponenten im MS-Signal nimmt in der Reihenfolge:

$$\text{AMV} > \text{AHM} > \text{AMW} \quad \text{ab.}$$

AMW zeigt praktisch keine NO_x -Komponenten im Produktgas. Sie fallen entweder unter die Nachweisgrenze von ca. 100 ppm oder entstehen erst gar nicht. Eine signifikante Autoreduktion kann praktisch ausgeschlossen werden (vgl. Tab. 4-6, kleinste Abweichung vom theoretischen Massenverlust). Für die letztere Annahme spricht, dass mit XPS- sowie UPS-Messungen am frischen Mo/V/W-Oxidkatalysator keine Reduktion des W-Zentrums nach thermischer Aktivierung nachgewiesen werden konnte [Mes-2000].

Sämtliche Zersetzungsprozesse der Ausgangsmetallate, die in Abb. 4-5 vorgestellt sind, erweisen sich im DTA-Signal als endotherm. Eine Ausnahme bildet der Prozess bei ca. 385 °C. Hier findet eine Kristallisation der metastabilen Phasenanteil(e) des Prekursors unter Freisetzung des restlichen Wasser- und Ammoniumanteils statt. Hierbei verschiebt sich die zugehörige Temperatur als Funktion des untersuchten Ammoniumsalzes und der Trocknungsmethode in folgender Reihenfolge:

$$\text{K:} \quad \text{AMV (385 °C)} < \text{AHM (395 °C)} < \text{AMW (426 °C)}$$

Diese Temperatur wird durch die Sprühtrocknung im Falle von AHM um 30 °C und bei AMW um 5 °C erhöht, bei AMV hingegen herabgesetzt. Im Fall von AMV wird der exotherme Prozess in zwei aufgetrennt. Die ist ein Hinweis auf die Ausbildung zweier metastabilen Phasen durch den Einfluss der Sprühtrocknung. Der eine endotherme Prozess liegt 20, der andere 5 °C unter dem der kristallisierten Probe. Bei AMW liegt er 5 °C unter dem der kristallisierten Probe.

S: AMV (366 und 380 °C) < AHM (424 °C) < AMW (431 °C)

Die Freisetzung von NO_x-Spezies entspricht im allgemeinen dem Verlauf der DTG-Kurve sowie dem des NH₃-Signals und startet bei 170 °C, durchläuft drei Maxima, von denen das letzte bei etwa 380 °C liegt. Aufgrund des hohen Temperaturniveaus des zuletzt beschriebenen Zersetzungs Vorgangs, der NO_x-Bildung um 400 °C, kann dieser Prozess wahrscheinlich einer Desorption von koordinativ gebundenen Spezies zugeschrieben werden.

Resümee zu I.: Der Einfluss der Sprühtrocknung auf die thermogravimetrischen Untersuchungen (DTG/DTA-Verlauf) zeigt sich komplementär zu der Festkörpercharakterisierung mittels XRD, REM und BET: AHM > AMV > AMW. Was den unterschiedlichen Massenverlust der sprühtrockneten und kristallisierten Proben bzgl. des theoretischen Wertes betrifft (vgl. Abb. 4-17), so spielen drei Effekte eine Rolle:

- 1) Sprühtrocknete Proben weisen generell einen geringeren Massenverlust als kristallisierte auf. Dies ist auf das Temperaturniveau der Trocknung zurückzuführen. Bei der Sprühtrocknung werden, wenn auch nur im Millisekundenbereich, Temperaturen von rund 270 °C erreicht. Flüchtige Komponenten gehen bereits hier in die Gasphase über. Darüber hinaus sind die sprühtrockneten Prekursoren trockener als die entsprechend kristallisierten Proben (aus der Integration des Volumenanteil des MS-H₂O-Signal).
- 2) Der zweite Effekt betrifft die Autoreduktion der Prekursoren unter Inertgasbedingungen. Hierbei zeigt sich dieser Prozess bei AMV am intensivsten ausgeprägt (über Integration der MS-Intensitäten der NO_x-Spezies und positive Abweichung vom theoretischem Massenverlust in Abb. 4-17), deutlich abgestuft bei AHM und bei AMW ist kein Autoreduktionsvorgang festzustellen (s. o.).
- 3) Durch die Sprühtrocknung werden die Prozesse in der Tendenz zu höheren Temperaturen verschoben und sind in der Regel etwas verbreitert; im Falle von AHM über einen weiten Temperaturbereich verschmiert.

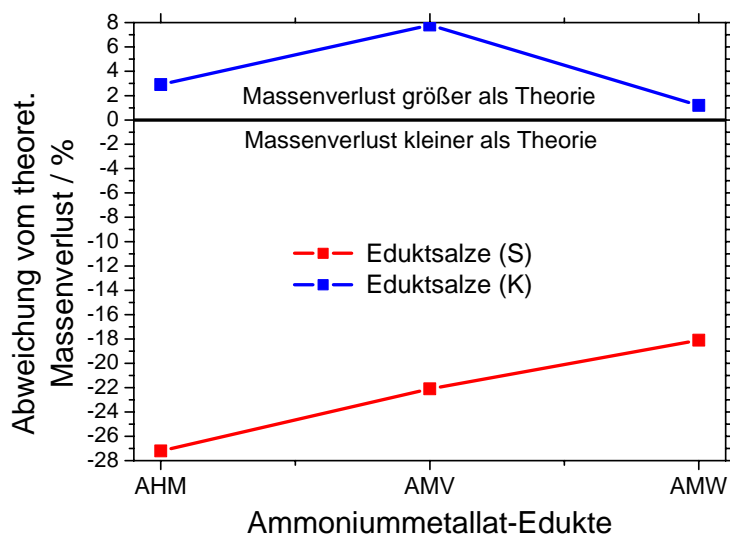
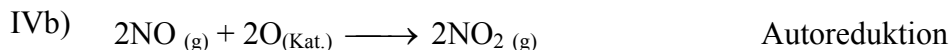
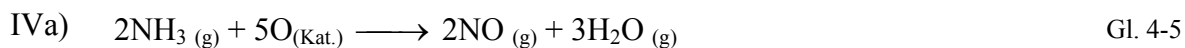
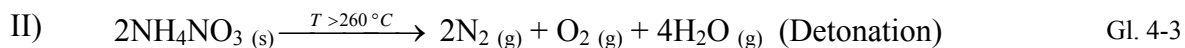
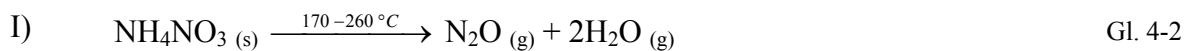


Abb. 4-17 Relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust nach der TPZ, Ammoniumsalze von Mo (AHM), von V (AMV) und von W (AMW), sprühtrocknet (S) und kristallisiert (K).

4.5.2.2 Einfluss des Mo/V-Metallverhältnis

Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen an den Prekursoren der Mo/V-Variationsreihe ist zusätzlich der Präparationsschritt der *pH*-Wert-Einstellung der wässrigen Lösung mit $\text{HNO}_3(\text{aq.})$ zu berücksichtigen. Denn hierbei erfolgt ein Eintrag von Nitrat, das zur Bildung von Ammoniumnitrat führt und das Verhältnis der Zersetzungsprodukte beeinflusst. Bei der thermischen Zersetzung der N-hatigen Komponenten NO_3^- und NH_3^+ sind prinzipiell vier Wege denkbar [Hol-1985-a]:



Inwieweit der Prekursor katalytisch in den Zersetzungsprozess eingreift und dadurch weitere Reaktionswege ermöglicht ist nicht im Detail geklärt. Gl. 4-2 bis Gl. 4-4

beschreiben die thermische Zersetzung, Gl. 4-5 beschreibt den Autoreduktionsprozess. Die detektierten Zersetzungsprodukte deuten auf ein weitaus komplexeres Zersetzungsverhalten unter Mitwirkung des Prekursors hin. Speziell die Freisetzung von N_2O bei $T > 260^\circ C$ liefert Hinweise auf ein weiterführendes Reaktionsnetzwerk.

In Abb. 4-18 werden die TG-Verläufe der sprühgetrockneten mit denen der kristallisierten Mo/V-Variationsreihe gegenübergestellt. Der Zersetzungsprozess erfolgt dreistufig. Feinere Nuancen des Zersetzungsprozess werden in der DTG-Darstellung deutlich (Abb. 4-20 und Abb. 4-21).

Die Zersetzung der kristallisierten Proben erfolgt in engen Temperaturbereichen, hingegen verlieren sich diese klar definierten Prozesse durch den Sprühtrocknungsvorgang. Außerdem ist auffällig, dass der Zersetzungsprozess bei den kristallisierten Proben bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen ist.

Der Prekursor mit dem Metallverhältnis $Mo/V=3/1$ ($P-Mo_{7,5}V_{2,5}O_x$) weist sowohl im sprühgetrockneten als auch im kristallisierten Fall ein individuelles Verhalten auf und fällt aus der Reihe heraus. Dieses Verhältnis wurde interessanter Weise von Andrushkevich et. al. [And-1993] mit der besten katalytischen Performance bzgl. der selektiven Acroleinoxidation zu Acrylsäure beschrieben (TPR: Kap. 7.1 in Abb. 7-6 bis Abb. 7-9 und TP-Reaktion: Kap. 7.1 in Abb. 7-10).

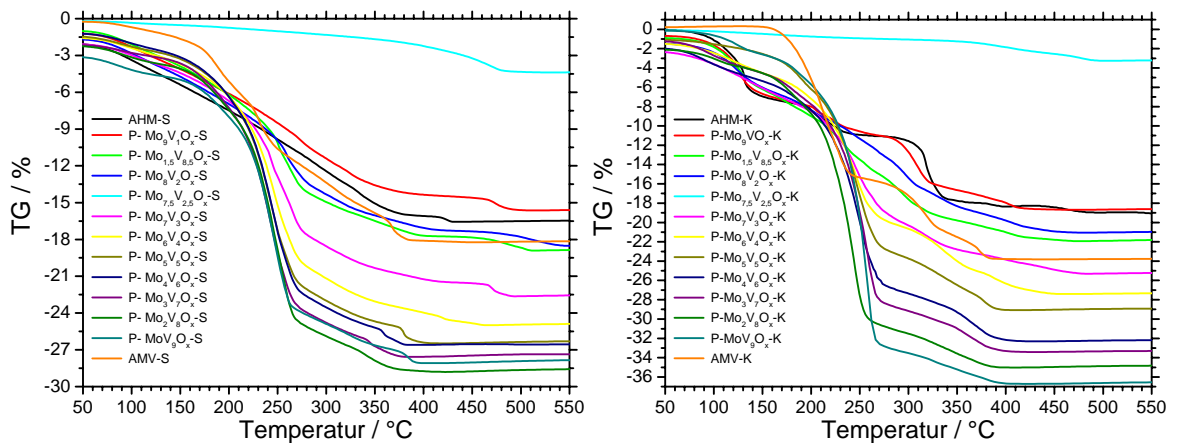


Abb. 4-18 TPZ der Prekursoren. Prozentualer TG-Verlauf der Mo/V-Variationsreihe (links: sprühgetrocknet; rechts: kristallisierte Proben).

Für die Erfassung der flüchtigen Prekursoranteile wurde der Masseneintrag durch die pH -Wert-Einstellung mit Salpetersäure bei der Berechnung der relativen Abweichung vom theoretisch maximal zu erwartenden Massenverlust berücksichtigt (vgl. Abb. 4-19; (auch Abb. 4-25 und Abb. 4-30)). Hier wird nochmals die Besonderheit der Probe mit dem $(\text{Mo}/\text{V}=3/1)$ -Verhältnis deutlich. Der mit steigendem V-Anteil zunehmende Massenverlust kann erklärt werden, wenn man die Prekursoren mit der formalen Stöchiometrie von $(\text{NH}_4)_z\text{V}_z\text{Mo}_{1-z}\text{O}_3$ beschreibt. Der in den Festkörper eingebaute Ammoniumanteil steigt mit dem V-Anteil der Proben an, entsprechend der angegebenen Stöchiometrie, um die Elektroneutralität zu gewährleisten [Mou-2000].

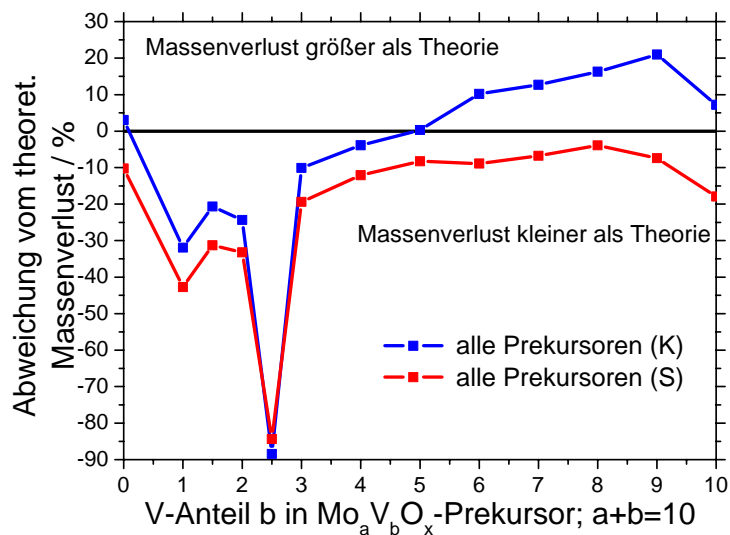


Abb. 4-19 Relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust am Ende der TPZ (560 °C), Prekursoren der Mo/V-Variationsreihe, sprühtrocknet (S) und kristallisiert (K).

In Analogie zu den reinen Ammoniumsalzen zeigt die V-reiche Seite der Variationsreihe, dass der Zersetzungsprozess bei 400 °C abgeschlossen ist, auf der V-arme Seite liegt der entsprechende Temperaturbereich um ca. 100 °C höher. Des weiteren zeigen die Prekursoren der V-reichen Seite ein sehr ähnliches Zersetzungsverhalten. Sehr gut ist dieser Befund anhand des DTG-Auftragung in Abb. 4-20 (rechte Spalte: oben V-arm, unten V-reich) zu beobachten. Darüber hinaus sind in der linken Spalte die zugehörigen DTA-Verläufe zusammengefasst.

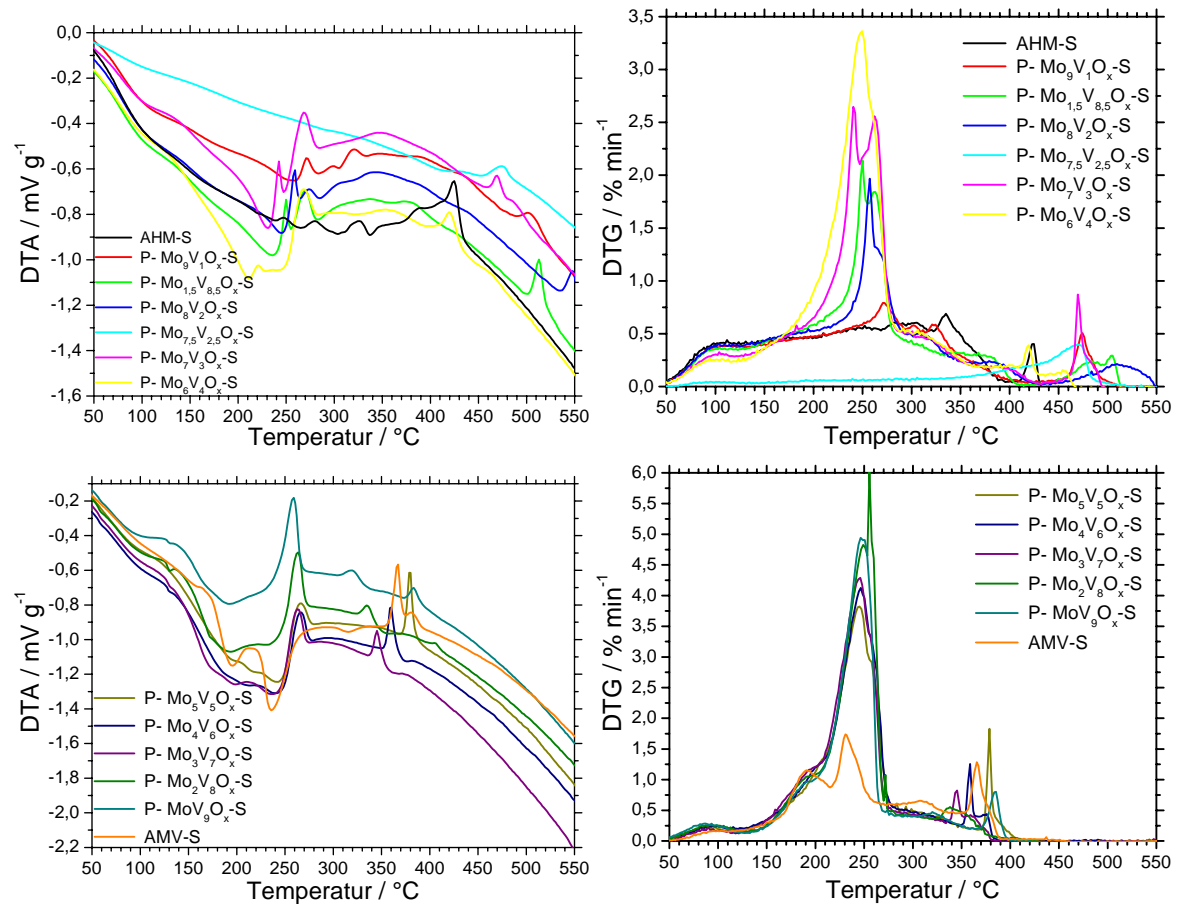


Abb. 4-20 DTA/DTG-Verlauf bei TPZ der sprühtrockneten (S) Prekursoren. Die 13 Proben der Mo/V-Variationsreihe sind auf zwei Diagramme (oben: 7-; unten 6-Proben) aufgeteilt (links: DTA-Signale; rechts DTG-Signale).

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Mo/V-Mischoxidprekursoren werden im Vergleich zum Zersetzungsverhalten der reinen Ammoniumsalzmetallate (AHM, AMV, AMW) diskutiert. Eindeutig ist der Einfluss des Mo/V-Verhältnisses. Der Zersetzungsprozess wird hierdurch maßgeblich verändert. Auf der jeweiligen Mo- bzw. V-reichen Seite sind zwar noch qualitativ die charakteristischen Verläufe in veränderten Intensitätsverhältnissen von AHM und AMV zu finden, aber es bildet sich zusätzlich ein neues Zersetzungsverhalten aus. So hat z. B. auch das Mo/V-Metallverhältnis einen Einfluss auf die zugeordneten Prozesstemperaturen. Der gefundene Trend ist in Abb. 4-23 dargestellt. Die Auswertung erfolgte hierbei speziell anhand des DTA-Signals der exothermen und irreversiblen Rekristallisierung von der metastabilen h-MoO₃-Typ Phase zur orthorhombischen Form [Mou-2000, Gui-1980]. Mit steigendem V-Anteil bilden sich weitere metastabile Phasen aus, z. B. Mo₆V₉O₄₀ [Mou-2000], die ebenfalls durch eine

exotherme Zersetzung rekristallisieren (allerdings bei niedrigeren Temperaturen). Die angesprochenen Rekristallisationen gehen teilweise, sofern die jeweilige Temperatur um 400 °C liegt, auch mit der Freisetzung von H_2O , NH_3 und NO_x einher. Dieser exotherme Vorgang bildet bei jedem untersuchten Mo/V-Verhältnis den Abschluss der Zersetzung. Er variiert auf der Mo-reichen Seite (bis einschließlich $\text{Mo/V} = 3/2$, $\text{P-Mo}_6\text{V}_4\text{O}_x$) zwischen 400 und 500 °C und auf der vanadiumreichen Seite liegt dieser Prozess knapp unter 400 °C. Dies gilt sowohl für die sprühgetrockneten (Abb. 4-20) als auch für die kristallisierten (Abb. 4-21) Prekursoren.

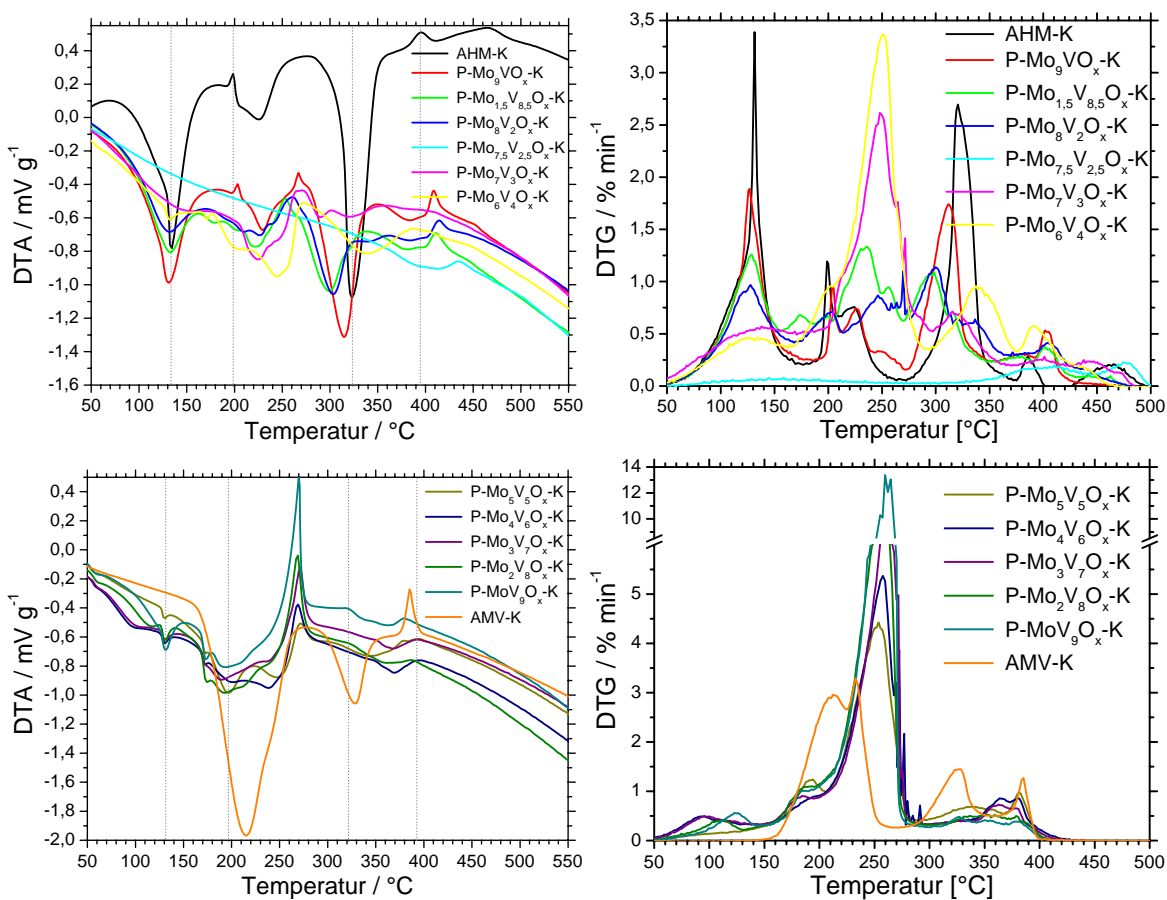


Abb. 4-21 DTA/DTG-Verlauf bei TPZ der kristallisierten (K) Prekursoren. Die 13 Proben der Mo/V-Variationsreihe sind auf zwei Diagramme (oben: 7-; unten 6-Proben) aufgeteilt (links: DTA-Signale; rechts DTG-Signale).

Auch mittels der DTG/DTA-Analytik lässt sich die Sonderstellung des ($\text{Mo/V} = 3:1$)-Verhältnis klar erfassen. Beide Signale zeigen einen praktisch charakteristikfreien Verlauf,

der im Gegensatz zu der restlichen Mo/V-Variationsreihe bzgl. der Trocknungsmethode keinerlei Unterschiede aufweist (vgl. Abb. 4-20 mit Abb. 4-21).

In der Abb. 4-22 wird stellvertretend anhand der Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ die Freisetzung gasförmiger Komponenten über den gesamten Zersetzungsprozess vorgestellt (50 bis 500 °C). Praktisch alle Hauptprozesse (DTG-Maxima) werden von einer Wasserfreisetzung begleitet, die dementsprechend einen Hauptanteil des DTG-Kurvenverlaufs bestimmt. Hinzu kommt die Freisetzung von Ammoniak im Temperaturintervall zwischen 100 und 450 °C. So besteht der primäre Zersetzungsprozess aus der Freisetzung von Wasser und Ammoniak. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal ist die Freisetzung von N_2O und NO/NO_2 in einem relativ engen Temperaturbereich um 250 °C (Zersetzungsprozess nach Gl. 4-2 bis Gl. 4-4). Jedoch erfolgt je nach Metallverhältnis und Trocknungsmethode auch bei höheren Temperaturen um ca. 350 °C eine eindeutige Freisetzung von NO_x -Komponenten (vornehmlich autoreduktive Vorgänge nach Gl. 4-5). Ab 500 °C setzen praktisch alle Proben eine geringe Menge an NO_x -Komponenten frei, die sich mit weiter steigender Temperatur leicht erhöht. Dieser Vorgang ist wahrscheinlich auf koordinativ gebundene Nitratspezies zurückzuführen, die sich im Verlauf der autoreduktiven Zersetzungsprozesse gebildet haben. Der erste Massenverlust um 100 °C beruht auf der Desorption von physisorbiertem Wasser.

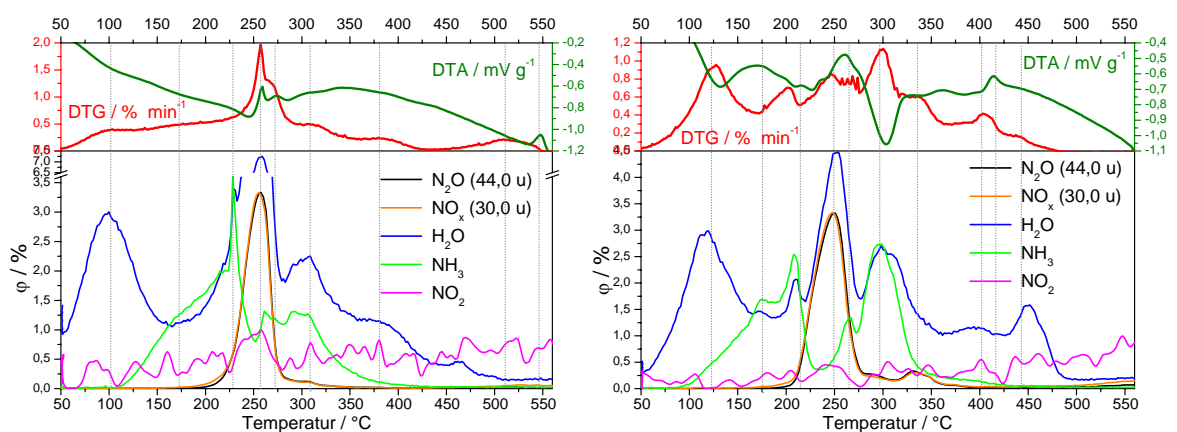


Abb. 4-22 Thermische Zersetzung (TPZ): DTG/DTA-Signale des $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ -Prekursors mit MS gekoppelter Analytik (links S; rechts K).

Resümee zu II.:

- 1) Der bereits unter I. beschriebene Einfluss der Sprühtrocknung ist auf die Mo/V-Variation übertragbar. Zersetzungsprozesse werden über einen breiteren Temperatur-Bereich „verschmiert“ und in der Tendenz zu höheren Temperaturen verschoben. Dies gilt besonders für die irreversible, exotherme Rekristallisation der metastabilen h-MoO₃-Typ Phase zur orthorhombischen Form (hauptsächlich bis $b \leq 5$) und von einer weiteren metastabilen Phase zum Mo₆V₉O₄₀ (ab $b > 5$) auf der V-reichen Seite. Der Verlauf der Rekristallisationstemperatur als Funktion des V-Anteils b ist in Abb. 4-23 zusammengefasst:

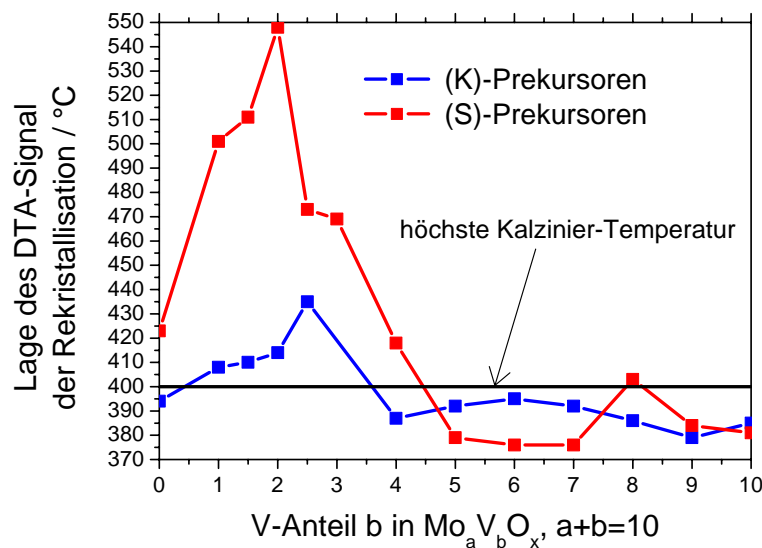


Abb. 4-23 Entwicklung der Zersetzungstemperatur des hexagonalen MoO₃-Typ (metastabile Phase) zur orthorhombischen Form (bis $b \leq 0,5$) als Funktion des Vanadiumanteils b [Mou-2000]. Bei $b > 5$ hauptsächlich Bildung von Mo₆V₉O₄₀.

Das Ausmaß des Stabilisierungseffekts von Vanadium wird seinerseits durch die Trocknungsmethode bestimmt. Bei der kristallisierten Variante liegt das Maximum bei 435 °C und bei dem Mo/V-Verhältnis 3/1 (Prekursorstöchiometrie mit der Sonderstellung im TPZ-Verlauf, P-Mo_{7,5}V_{2,5}O_x). Bei den sprühtrockneten Proben liegt das Maximum bei 548 °C und somit deutlich höher. Die zugehörige Stöchiometrie zeigt die Zusammensetzung P-Mo₈V₂O_x. Der Verlauf der Zersetzungstemperatur lässt sich in drei Bereiche einteilen. Im Ersten steigt

zunächst die Temperatur in dem Maße an, wie V in die h-MoO₃-Struktur eingebaut wird. Ist die Sättigung der Löslichkeit von V im h-MoO₃-Typ erreicht (Maximum in der Zersetzungstemperatur), so fängt sich langsam eine zweite Struktur auszubilden (Mo₆V₉O₄₀), die ihrerseits aus einer metastabilen Form hervorgeht. Mit steigendem Anteil der Mo₆V₉O₄₀-Phase sinkt die zugehörige Zersetzungstemperatur (2. Bereich). Im dritten Bereich verharrt die Zersetzungstemperatur entsprechend der Mo₆V₉O₄₀-Phase auf niedrigem Niveau (vgl. [Mou-2000]). Das Vorliegen zweier Phasen ab $b = 5$ wird durch die zugehörigen DTA/DTG-Verläufe gestützt. Sie zeigen ein exothermes Doppelmaximum im Zersetzungsverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Prekursor P-Mo_{7,5}V_{2,5}O_x nimmt eine offensichtliche Sonderstellung ein.

- 2) Die Mo-reiche Seite präsentiert sich als thermisch stabiler. Die exotherme Rekristallisation erfolgt hier zwischen 400 und 500 °C, auf der V-reichen Seite schon knapp unter 400 °C (vgl. auch Abb. 4-19, TG-Massenverlust). Diese Information ist für die Kalzinierungstemperaturbestimmung von größter Bedeutung, da hierbei die irreversible Rekristallisation vermieden werden muss. Denn die metastabilen Phasen der Mischoxide weisen eine sehr viel bessere katalytische Performance auf.
- 3) Der Prekursor der Zusammensetzung Mo_{7,5}V_{2,5}O_x nimmt eine (reproduzierbare) Sonderstellung ein und weist ein komplett abweichendes Zersetzungsverhalten auf. Sowohl die sprühgetrocknete, als auch die kristallisierte Probe weisen hierbei eine sehr ähnliche Zersetzung geringer Intensität und mit wenig charakteristischen Prozessen auf. Die Zersetzungsintensität steigert sich kontinuierlich und bricht abrupt bei 500 °C ab. Der erläuterte Einfluss der Sprühtrocknung ist aber auch hier gültig, nur nicht so stark ausgeprägt, da die kristallisierte Probe der sprühgetrockneten von vornherein sehr ähnlich ist.

4.5.2.3 Einfluss der W-Dotierung auf ein konstantes Mo/V-Verhältnis

Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen an den Prekursoren der W-Variationsreihe sind die theoretischen Ansätze und die gewonnenen Erkenntnisse aus den Zersetzungsmessungen der Mo/V-Variationsreihe weiterhin gültig. Im Folgenden werden bei der Diskussion nur noch neue Effekte und Unterschiede zu der W-freien Mo/V-Variation berücksichtigt. Einer Probe mit dem Metallverhältnis Mo/V=4/1 wurde ein steigender W-Anteil (c) zu dotiert (P-Mo₈V₂W_cO_x).

Die Zersetzung der kristallisierten Proben zeigt auch in der W-Variationsreihe ein definierteres Zersetzungsverhalten als die der mittels Sprühtrocknung hergestellten Proben und kann wieder grob in drei Prozesse unterteilt werden. Der Zersetzungsvorgang bei den kristallisierten Proben ist auch hier bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen.

Im direkten Vergleich mit der Mo/V-Variationsreihe (Abb. 4-18) fällt auf, dass der W-Zusatz die thermische Stabilität erhöht. So ist selbst bei 550 °C der Zersetzungsprozess der sprühgetrockneten Proben mit hohem W-Anteil noch nicht abgeschlossen (siehe Abb. 4-24):

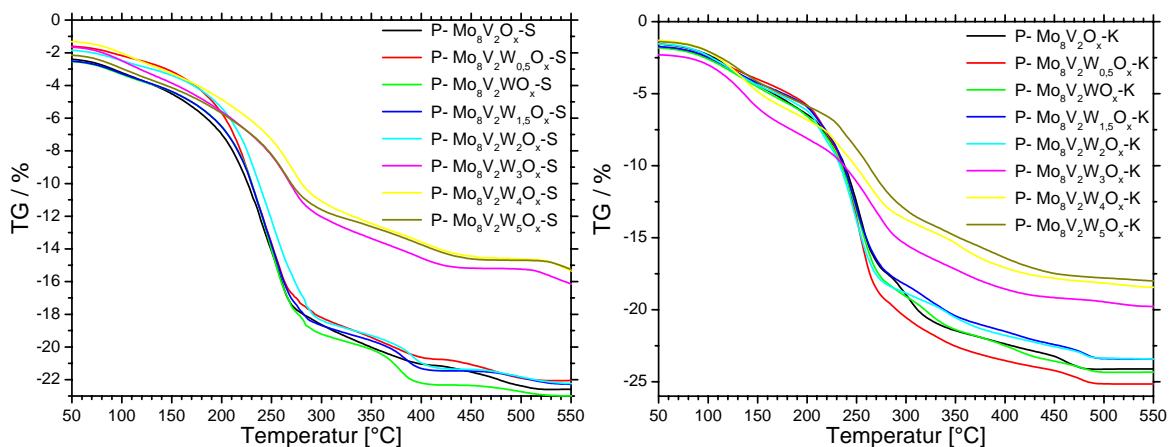


Abb. 4-24 TPZ der Prekursoren. Prozentualer TG-Verlauf bei W-Dotierung einer Mo₈V₂O_x-Matrix (links: sprühgetrocknete; rechts: kristallisierte Proben).

In Abb. 4-25 wird wieder die relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust (s. o. Abb. 4-19) dargestellt. Wie bereits diskutiert liegt auch hier der Verlauf der kristallisierten Proben über dem der sprühgetrockneten. Der Verlauf als Funktion des W-Anteils c kann in zwei Bereiche gegliedert werden, denn zwischen c = 2 und c = 3 findet

ein Sprung im Zersetzungsverhalten statt (vgl. auch Abb. 4-24). Im W-armen Bereich ist die autoreduktive Neigung des Prekursors sehr viel stärker ausgeprägt als im W-reichen Bereich. Hier lassen sich über 300 °C nur noch Spuren an NO_x-Spezies mit der MS-Analytik detektieren, die in diesem Bereich als Indikator für eine autoreduktive Aktivität gelten (s. o.). Diese wird zunächst durch wenig Zugabe von Wolfram gesteigert ($c = 0,5$ bis 2) und durch weitere Zugabe abrupt gesenkt. Gleich zeitig erhöht sich die thermische Stabilität der Proben. So überschreitet bei der sprühgetrockneten Probe der formalen Stöchiometrie P-Mo₈V₂W₅O_x die notwendige Temperatur für eine vollständige Zersetzung dann auch die verwendete Standardendtemperatur der TPZ-Experimente von 560 °C.

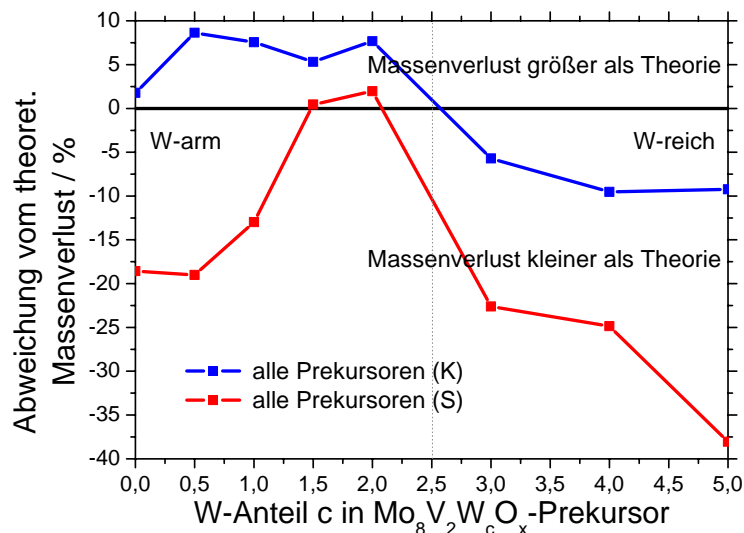


Abb. 4-25 Relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust nach TPZ-Ende (560 °C), Prekursoren der W-Variationsreihe, sprühgetrocknet (S) und kristallisiert (K).

Die unterschiedliche Aktivität bzgl. der Autoreduktion in Abhängigkeit des W-Anteils während der thermischen Zersetzung ist in der folgenden Abb. 4-26 zusammengefasst. Die beiden oberen Diagramme repräsentieren den W-armen Bereich (P-Mo₈V₂W_{1,5}O_x, links: sprühgetrocknet, rechts: kristallisiert) und die beiden unteren Diagramme geben den W-reichen Bereich wieder (P-Mo₈V₂W₅O_x, links: sprühgetrocknet, rechts: kristallisiert).

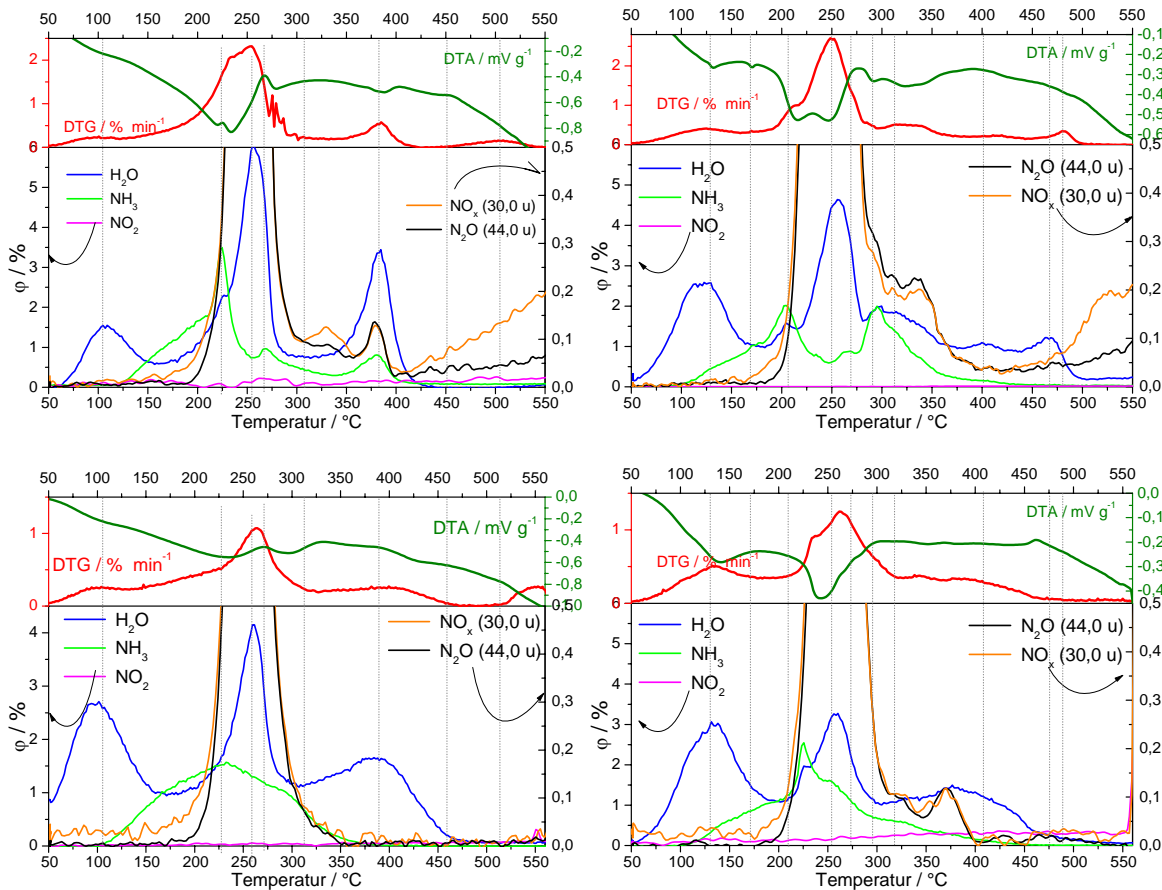


Abb. 4-26 Thermische Zersetzung (TPZ): DTG/DTA-Signale des $\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$ (oben, Bereich W-arm) und des $\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_5\text{O}_x$ (unten, Bereich W-reich)-Prekursors mit MS gekoppelter Analytik (links S; rechts K).

Aus dem DTA- und DTG-Verlauf in Abb. 4-27 der TPZ-Messungen wird der Einfluss, den eine sukzessive Steigerung des W-Anteils c in einer Mo/V-Prekursormatrix ($\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$) ausübt, klar ersichtlich.

Der schon anhand Abb. 4-25 diskutierte Sprung im Zersetzungsverhalten zwischen $2 < c < 3$ tritt auch im DTA/DTG-Verlauf deutlich zu Tage. Weiterhin ist der Einfluss von einer W-Dotierung bei den kristallisierten Proben deutlich stärker ausgeprägt, was insbesondere anhand des DTA-Verlaufs zu erkennen ist. Hinzu kommt das durch die Sprühtrocknung verursachte modifizierte Zersetzungsverhalten. Es entstehen offensichtlich in Abhängigkeit der gewählten Trocknungsmethode verschiedene bzw. modifizierte Feststoffe. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von W verstärkt. Außerdem deutet sich eine besondere intrinsische Eigenschaft der sprühtrockneten Prekursoren mit einem bestimmten W-Anteil ($\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$, mit $c = 0,5$ bis 3) an. Dies ist dort jeweils anhand

des unruhigen DTG-Verlaufs im T-Bereich von 270 bis 300 °C zu erkennen. Denn die durch die Sprühtrocknung entstandenen Prekursorkugeln (vgl. z. B. Abb. 4-10) werden in diesem Temperaturbereich unter Freisetzung von gasförmigen Komponenten aus eingeschlossenen Ammoniumnitraten entsprechend Gl. 4-3 aufgesprengt. Hierbei bilden sich hohle Kugeln der frisch kalzinierten Mischoxide, die eierschalenartig aufgeplatzt sind. Darüber hinaus sind diese mit Mischoxiddkugeln kleineren Durchmessers ausgefüllt. Über die Probe gemittelt entstehen ca. 5 % solcher Gebilde. Besonders eindrucksvoll wird das gefundene Verhalten aus REM-Aufnahmen von Proben aus dem relevanten Stöchiometriebereich ($\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ mit $c = 0,5 - 3$) bestätigt (Abb. 4-49 in Kap. 4.6.1.3 und Abb. 4-51 in Kap. 4.6.1.4).

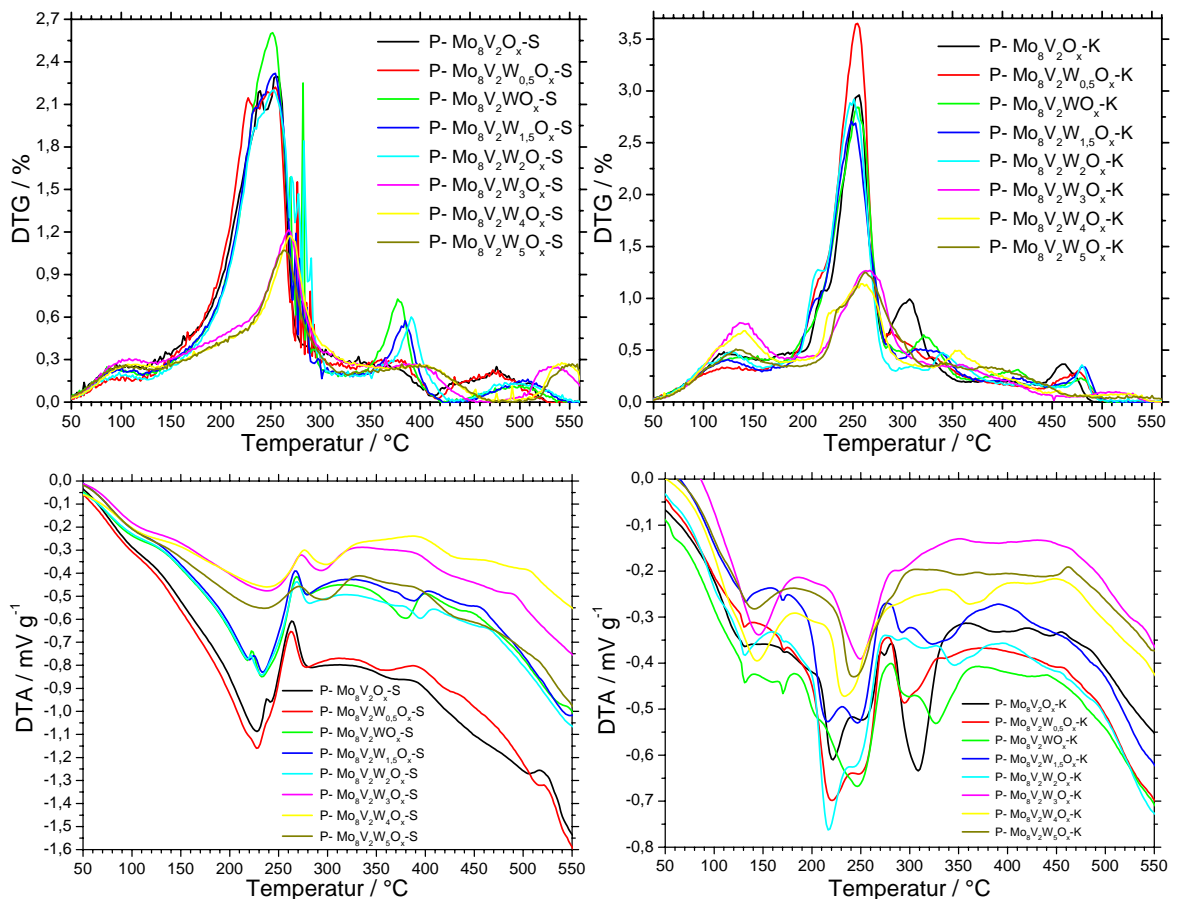


Abb. 4-27 DTA/DTG-Verlauf bei TPZ der 8 Precursoren der W-Variationsreihe (oben: DTG-Verlauf; unten: DTA-Verlauf / links: sprühtrocknet (S); rechts kristallisiert (K)).

Die schon anhand des Massenverlustes beschriebene Erhöhung der thermischen Stabilisierung durch eine W-Dotierung wird auch durch die Verschiebung der Extrema des DTG/DTA-Verlaufs zu höheren Temperaturen ersichtlich. Sowohl bei den sprühtrockneten als auch bei den kristallisierten Proben ist dies der Fall. Wie bei der Mo/V-Variation (Kap. 4.5.2.2) anhand des exothermen Zersetzungsprozess der metastabilen Phase diskutiert, ist ein ähnlicher Effekt auch bei der W-Variation zu finden. Allerdings tritt eine sehr viel ausgeprägtere Erhöhung der thermischen Stabilität auf. Im untersuchten Bereich der W-Dotierung wird zudem kein Maximum durchlaufen, sondern es findet ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur der metastabile Phasenumwandlung als Funktion des steigenden W-Anteils statt (Abb. 4-28).

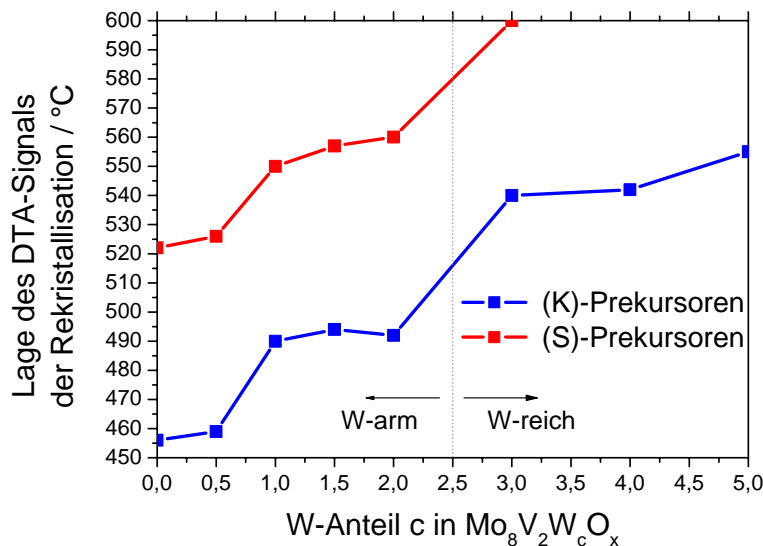


Abb. 4-28 Zersetzungstemperatur der metastabilen Phase (exothermer Prozess im DTA-Verlauf) als Funktion des Wolframanteils c.

Bei der Sprühtrocknung, die die Eigenschaft besitzt den Stabilisierungseffekt weiter zu verstärken, steigt die erforderliche Umwandlungstemperatur ab einem W-Anteil $c > 3$ aus dem untersuchten Bereich hinaus. Auch bei dieser Auftragung ist der „Stabilitätssprung“ zwischen den Wolframanteil $c = 2$ und $c = 3$ wieder zu finden.

Resümee zu III.:

- 1) Die W-Variationsreihe der Prekursoren ($\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$) kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden: In einen W-armen $c = 0$ bis 2 und in einen W-reichen $c = 3$ bis 5. Zwischen $c = 2$ und $c = 3$ ändern sich die Zersetzungseigenschaften der Prekursoren sprunghaft (Abb. 4-25 und Abb. 4-28), sowohl bei den bei den sprühgetrockneten, als auch bei kristallisierten Proben.
- 2) Der aus der Mo/V-Variation gefundene Einfluss der Sprühtrocknung gilt weiterhin (vgl. Kap. 4.5.2.2) und wird durch eine steigende W-Dotierung verstärkt.
- 3) Sowohl im Vergleich Sprühtrocknung vs. Kristallisation, als auch im Vergleich W-arm vs. W-reich lässt sich durch die W-Dotierung ein stark modifiziertes, teilweise qualitativ abweichendes Zersetzungsverhalten erkennen (Abb. 4-27).
- 4) Die Aktivität der Prekursoren bzgl. ihrer autoreduktiven Eigenschaften ist im W-armen Bereich deutlich stärker ausgeprägt als im W-reichen Bereich und in diesem Zusammenhang bei den kristallisierten Prekursoren größer als bei den sprühgetrockneten (Abb. 4-26).
- 5) Durch die W-Dotierung findet eine deutliche Erhöhung der thermischen Stabilität der Prekursoren statt (S und K). Diese wird durch eine Sprühtrocknung weiter verstärkt (Abb. 4-28).

4.5.2.4 Einfluss des pH-Wertes bei konstanter Stöchiometrie: $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$

Für die Interpretation der thermogravimetrischen Untersuchungen der Prekursoren der pH-Wertvariation war es notwendig die aufgrund des gewünschten pH-Wertes unterschiedlichen Mengen an eingebrachter Salpetersäure zu berücksichtigen.

Die thermische Zersetzung erfolgt in drei Stufen, die bei pH-Werten kleiner 5 deutlich hervortreten und bei pH-Werten größer 5 als wenig charakteristisch erscheinen. Hier sind denn auch der Unterschied im Verlauf zwischen $\text{pH} = 5$ und 7 sowie der Einfluss Sprühtrocknung vs. Kristallisation auf des Zersetzungsverhalten sehr ähnlich (vgl. auch DTG in Abb. 4-31). Die in Abb. 4-29 zu erkennende stärker ausgeprägte Massenabnahme bei kleinem pH ist auf die durch die pH-Werteinstellung verwendete Salpetersäure zurückzuführen.

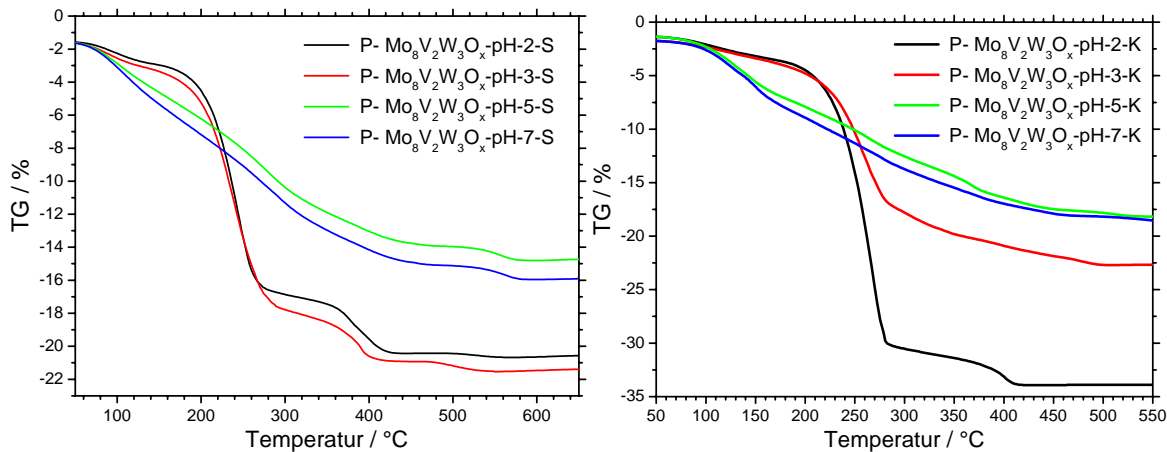


Abb. 4-29 TPZ der Precursoren. Auf die Einwaage bezogene, relative TG-Verlauf der pH -Variation eines W-dotierten Precursors der Bruttostöchiometrie $P\text{-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ (links: sprühtrocknet; rechts: kristallisierte Proben).

In Abb. 4-30 ist die relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust unter Berücksichtigung des Nitrat- bzw. Ammoniaketrags bei der pH -Wert-Einstellung dargestellt. Bei den kristallisierten Proben zeigt sich kein Einfluss des pH -Wertes und entspricht damit dem bereits unter der W-Variationsreihe erhaltenen Ergebnis. Der eher uneinheitlich Verlauf der sprühtrockneten Proben spiegelt die stark pH -Wert abhängige Trocknungseigenschaft wider. So erwies sich z. B. der Precursor der Zusammensetzung $P\text{-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ bei $pH = 2$ unter allen hergestellten Proben als am schwersten zu trocknen. Hierbei musste die Heißlufttemperatur um 10 K auf 285 °C erhöht und gleichzeitig der geförderte Volumenstrom der Precursorenlösung um $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ auf $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ gesenkt werden. Diese veränderten Parameter bedingen im Mittel eine höhere Temperatur, der das Trockengut ausgesetzt wurde. Demzufolge verflüchtigt sich, relativ zu den Standardbedingungen, ein größerer Anteil an thermisch instabilen Komponenten schon während des Sprühtrocknungsvorgangs.

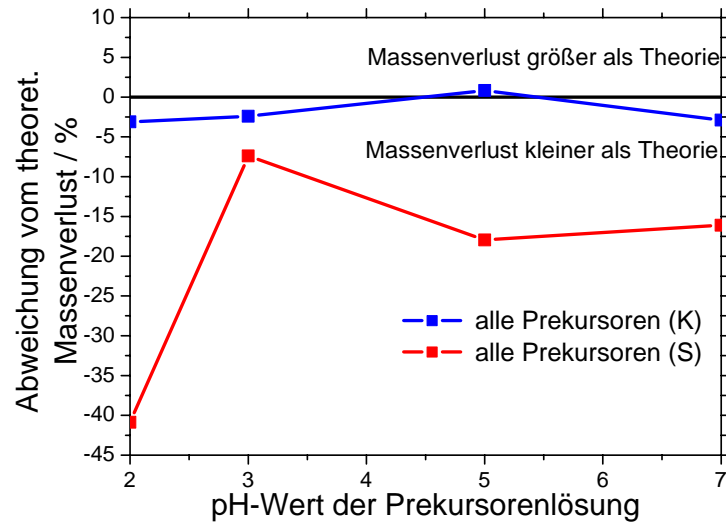


Abb. 4-30 Relative Abweichung vom theoretischen Massenverlust nach der TPZ-Ende (560 °C), Prekursoren der pH -Variationsreihe von $P-Mo_8V_2W_3O_x$, sprühtrocknet (S) und kristallisiert (K).

Analog der W-Variationsreihe lässt sich auch bei der pH -Variation eine sprunghafte Änderung im Zersetzungsverhalten der sprühtrockneten und kristallisierten Prekursoren als Funktion des pH -Wertes erkennen. Diese Änderung findet zwischen $pH = 3$ und 5 statt und kann deutlich dem DTA- und DTG-Verlauf in der in Abb. 4-31 dargestellten TPZ-Messungen entnommen werden.

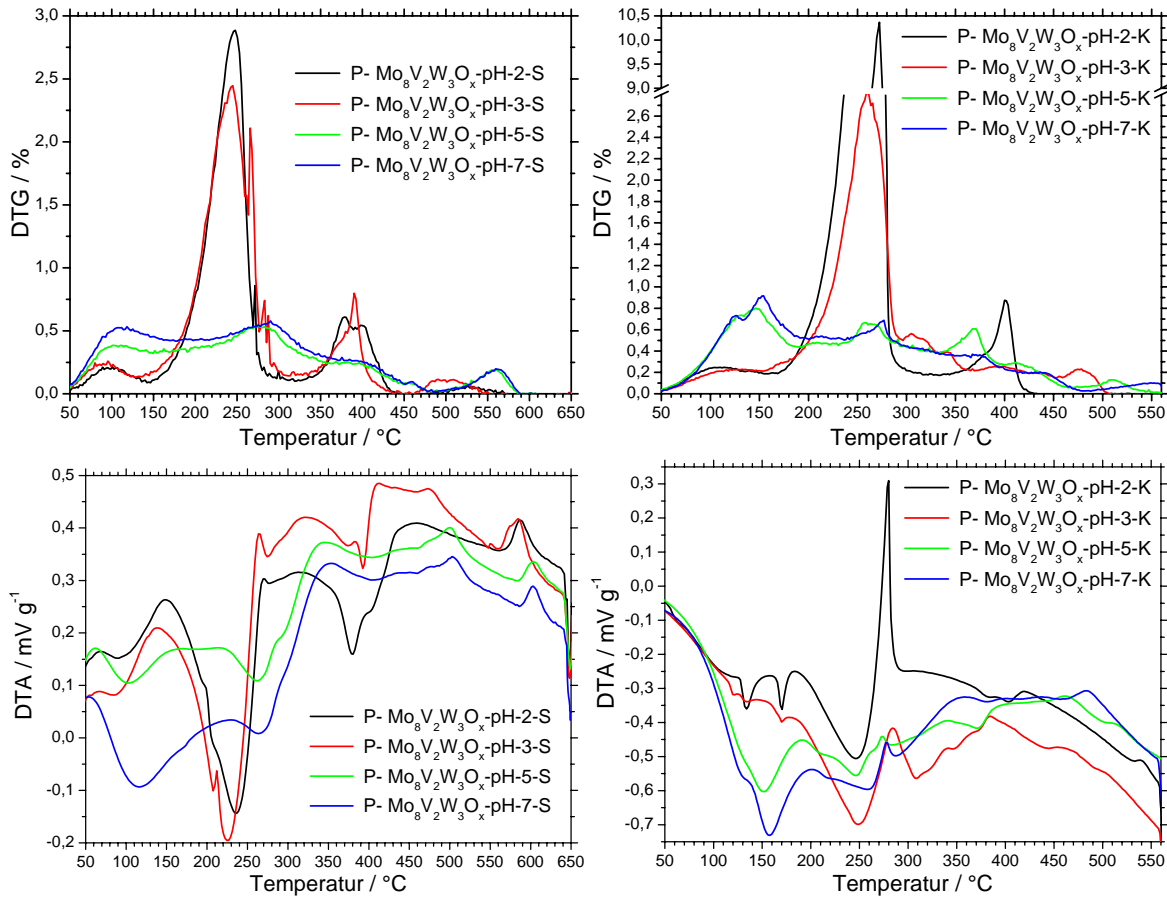


Abb. 4-31 TPZ: DTA/DTG-Verlauf der pH-Variation eines W-dotierten Prekursors (P-Mo₈V₂W₃O_x) (oben: DTG-Verlauf; unten: DTA-Verlauf / links: sprühtrocknet (S); rechts kristallisiert (K)).

Die Zersetzungsvorgänge von den bei pH=5 und 7 sowie von den bei pH=2 und 3 präparierten Prekursoren zeigen ein fast identisches Verhalten. Trägt man die dem Phasenumwandlungsprozess der metastabilen in eine thermodynamisch stabile Form (exotherme DTA-Prozess bei $T > 500\text{ °C}$) zugeordnete Temperatur als Funktion des pH-Wertes auf, so ergibt sich ein interessantes Verhalten. Hierbei finden sich im direktem Vergleich von den sprühtrockneten Proben mit den kristallisierten gegenläufige Tendenzen. Die thermische Stabilität der sprühtrockneten Proben nimmt mit sinkendem pH-Wert ab, die der kristallisierten Proben nimmt hingegen mit sinkendem pH-Wert in der Tendenz zu. Das entspricht im Ergebnis exakt dem schon via XRD, REM und BET gefundenem Verhalten (vgl. Kap. 4.5.1.4).

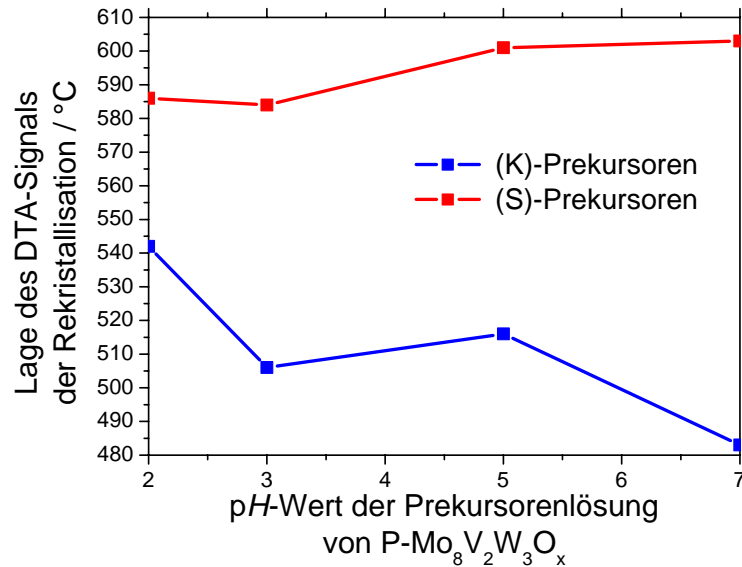


Abb. 4-32 Zersetzungstemperatur der metastabilen Phase (exothermer Prozess im DTA-Verlauf) als Funktion des pH-Wertes.

Resümee zu IV.:

- 1) Die pH-Variationsreihe der Prekursoren ($\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$) kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden: In einen sauren $\text{pH} = 2$ bis 3 und in einen neutralen $\text{pH} = 5$ bis 7. Zwischen diesen beiden Bereichen findet ein Sprung in den Zersetzungseigenschaften der Prekursoren statt (vgl. Abb. 4-31).
- 2) Bezüglich der thermischen Stabilität der metastabilen Phase(n) ist der pH-Werteinfluss bei der Sprühtrocknung und Kristallisation gegenläufig. Sie nimmt bei sprühtrockneten Proben mit sinkendem pH-Wert ab, bei kristallisierten Proben zu.
- 3) Auf die autoreduktive Eigenschaft/Aktivität hat der pH-Wert keinen Einfluss.

4.5.2.5 Begründung des Temperaturprogramms der Kalzinierung

Wie bereits zu Beginn des Kap. 4.5.2 erläutert galt, es drei Fragestellungen bezüglich des Temperaturprogramms für die Kalzinierung allgemeingültig zu beantworten. Zu berücksichtigende Randbedingungen sind hierbei, dass metastabile Phasen erhalten bleiben, da diese für eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität verantwortlich sind

und das aus den getrockneten Hetero-Polyoxometallaten durch thermische Zersetzung Mischoxide entstehen. Das verwendete Programm ist in Kap. 4.3 in Abb. 4-3 vorgestellt.

„Notwendiger“ Temperaturbereich: Nimmt man eine grobe Einteilung des gefundenen Zersetzungsverhalten aller Prekursoren vor, so erfolgt diese am zweckmäßigsten in drei Prozesse (anhand des DTG- und MS-Verlaufs). Der erste und intensivste Prozess ist bei ca. 325 °C abgeschlossen und schließt zum größten Teil autoreduktive Vorgänge mit ein. Der zweite zu berücksichtigende Prozess bewegt sich im Temperaturbereich zwischen 350 und 400 °C und ist deutlich geringer in der absoluten Intensität. Bei den thermisch stabileren Proben schließt der Zersetzungsprozess mit einem isoliertem Prozess der zwischen 400 und 600 °C liegt. Dieser erweist sich als äußerst Intensitätsschwach (ca. 1 % des gesamten Zersetzungsprozesses).

Der verfolgte Ansatz berücksichtigt die ersten beiden Zersetzungsprozesse. Der dritte isolierte und sehr schwache Prozess wird nicht berücksichtigt, dass dieser sich, sofern vorhanden, mit der exothermen Rekristallisation der metastabilen Phase überlagert bzw. darüber liegt.

Um den vorgegebenen Randbedingungen und den Ergebnissen der TPZ-Untersuchungen möglichst optimal Rechnung zu tragen, wurde das Temperaturprogramm in zwei Segmente aufgeteilt. Das erste endet bei 325 °C mit einer sich anschließenden isothermen Haltephase von 240 min und berücksichtigt den vollständigen Abschluss des „ersten“ und intensivsten Prozesses (vgl. Abb. 4-33). Das zweite Segment berücksichtigt in analoger Weise den „zweiten“ Zersetzungsprozess. Allerdings wurde hierbei die isotherme Haltephase auf 10 min reduziert, um mögliche Tempervorgänge zu reduzieren.

„Erlaubter“ Temperaturbereich: Der „erlaubte“ Temperaturbereich ergibt sich direkt aus der Randbedingung (s. o.) bzgl. der Rekristallisation der metastabilen Phase und konnte durch die TPZ-Untersuchungen experimentell bestimmt werden. Er ergibt sich aus den in Abb. 4-23, Abb. 4-28 und Abb. 4-32 dargestellten Diagrammen, die die Entwicklung der Zersetzungstemperatur der metastabile Phase zur thermodynamisch stabilen Form als Funktion des jeweiligen Präparationsparameter aufzeigen. Für die jeweiligen Probe liegt der „erlaubte“ Temperaturbereich unterhalb der zugehörigen Kurve.

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass der „erlaubte“ Temperaturbereich zum Teil unter dem des „notwendigen“ liegt (um die Bildung von Mischoxiden zu gewährleisten). Diese Proben (z. B. auf der V-reichen Seite der Mo/V-Variation, vgl. Abb. 4-23) lassen schon a priori auf eine schlechtere katalytische Performance schließen. Diese Vermutung wird durch TP-Experimente (vgl. Kap. 7.1) in der stationären Versuchsanordnung dann auch zweifelsfrei bestätigt.

„Beschränkung“ der Kalzinierdauer: Die gesamte Kalzinierdauer ergibt sich aus zwei Aufheizphasen mit konstanter Heizrate und den sich jeweils anschließenden isothermen Haltephasen bei 325 °C und bei 400 °C. Die Heizrate wurde auf $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ gesetzt. Dieser Wert hat sich anhand von MS-Untersuchungen bewährt. Dem Zersetzungsprozess wird ausreichend Zeit gegeben, so dass er sich nahe am Gleichgewicht befindet.

Weitaus wichtiger für die Kalzinierungsprozedur sind die isothermen Haltephasen, da auf dem relativ hohem Temperaturniveau von 325 und 400 °C schon Tempervorgänge im Festkörper induziert werden. Deshalb muss für die Dauer eine optimale Kombination aus vollständiger Zersetzung der flüchtigen Bestandteile und einer Minimierung von Rekristallisationsvorgängen, die zu thermodynamisch stabilen Phasen führen gewählt werden. Die Haltezeit bei 400 °C wurde auf ein Minimum von 10 min reduziert. Dies ist gerade ausreichend, um das Tailing abzuwarten, das bei der Freisetzung der flüchtigen Bestandteile durch eine Temperaturrampe auftritt. Für die Bestimmung der Dauer der isothermen Haltephase bei 325 °C wurden XRD- sowie TPZ-MS Untersuchungen heran gezogen.

Bestimmung der isothermen Haltephase bei 325 °C: Hierbei wurde eine Variation der Haltezeiten (vgl. Kap. 4.3 Das Kalzinierprogramm in Abb. 4-3) von 30 min bis 10 h bei der Kalzinierung durchgeführt. In Abb. 4-33 sind die resultierenden Diffraktogramme vorgestellt auf deren Basis eine Dauer von 4 h für die Haltezeit eruiert wurde. Bei den sprühgetrockneten Probe wird zwischen einer Haltedauer von 4 und 6 h eine Rekristallisation induziert und abgeschlossen. Deshalb wird an dieser Stelle die Haltephase nach 4 h abgebrochen. Nach unten hin ist aus den XRD-Untersuchungen der sprühgetrockneten dort vollständig röntgenamorphen Prekursoren kein Abbruchkriterium zu erkennen. Dieses wird aus den XRD der kristallisierten Proben geliefert, da bis zu einer

Haltezeit von 1,5 h noch Prekursoranteile im XRD zu finden sind. Betrachtet man den Online-MS-Verlauf genauer (Abb. 4-33), so fallen die Intensitäten von Wasser und Ammoniak erst nach 2 h auf null zurück. Da die Kalzinierbedingungen die Anforderungen der über beide Trocknungsmethoden hergestellten Proben erfüllen sollen, wurde die isotherme Haltezeit mit 4h festgesetzt.

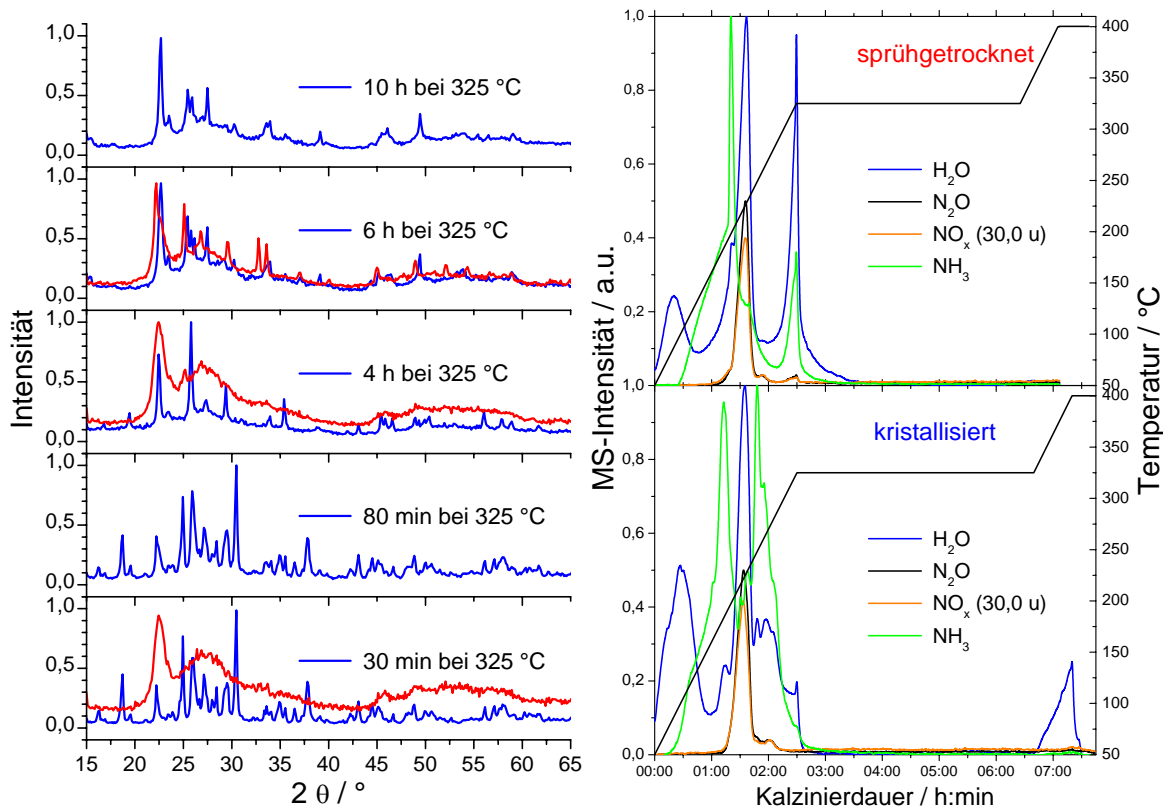


Abb. 4-33 Links: Diffraktogramme der Probe $\text{Mo}_{5,55}\text{V}_{4,44}\text{W}_{1,11}\text{O}_x$ nach Variation der Haltephase bei 325 °C des Kalzinierprogramms (rot: sprühgetrocknet (S)) und (blau: kristallisiert (K)). Rechts: MS-Verlauf der flüchtigen Komponenten über das komplette Kalzinierprogramm online verfolgt, $\text{P-Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$.

In der Tendenz ist der Trend des XRD Erscheinungsbildes als Funktion der isothermen Haltephase bei 325 °C gegenläufig, d. h. sprühgetrocknete und kristallisierte Proben nähern sich mit der Kalzinierdauer in ihrem XRD-Erscheinungsbild an.

4.5.3 Potential der DRIFTS für die Prekursorencharakterisierung

Die IR-Spektroskopie ist eine etablierte Methode zur Charakterisierung von Heterogenkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Die gängigste Aufnahmetechnik ist hierbei das Arbeiten in Transmission. Um Transmissionsspektren von Katalysatorpulvern zu erhalten, werden diese mit Kaliumbromid verrieben und zu Tabletten gepresst. Als nachteilig erweist sich hierbei, dass Wechselwirkungen des Katalysatormaterials mit dem KBr nicht ausgeschlossen werden können [Her-1994]. Eine Alternative zu dieser Methode sind die sogenannten freitragenden Presslinge, die man durch Verdichtung des Katalysatorpulvers erhält. Der dabei aufzuwendende hohe Druck kann zu Phasenumwandlungen im Katalysator und damit zu Fehlinterpretationen führen. Bei der Herstellung der freitragenden Presslinge muss man darüber hinaus darauf achten, dass keine zu dicken Schichten erhalten werden, da sonst die gesamte IR-Strahlung vom Katalysatormaterial absorbiert wird. Proben mit hohen Absorptionskoeffizienten (meist dunkel gefärbt) lassen sich deshalb praktisch nicht mit dieser Methode untersuchen. Bei beiden Techniken (KBr und freitragende Presslinge) ergibt sich für die In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen ein weiterer Nachteil, nämlich, dass Gase nicht mehr ungehindert durch den Katalysator strömen können und somit die Diffusion der Reaktanten im Katalysatorpressling geschwindigkeitsbestimmend wird [Kor-1990]. Dies führt insbesondere bei zeitaufgelösten Untersuchungen zu Verfälschungen, was gegen die Anwendung dieser beiden Techniken spricht. Die geschilderten Probleme können durch den Einsatz der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie) umgangen werden. Hier lässt sich das reine Katalysatorpulver ohne vorherige mechanische Manipulation und insbesondere ohne Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Kaliumbromid, einsetzen. Durch eine geeignete apparative Anordnung besteht darüber hinaus die Möglichkeit, Reaktionsgasmischungen durch das locker geschüttete Katalysatorpulver zu leiten, so dass eine Diffusionshemmung weitgehend vermieden werden kann.

Die DRIFT-Spektroskopie wird in erster Linie für qualitative Untersuchungen eingesetzt. Will man quantitative Ergebnisse erhalten, muss man eine Transformation des diffusen

Reflexionsspektrums mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung vornehmen [Kor-1990, Dro-2002]. Ihre Anwendung setzt normalerweise eine Vermischung des Katalysatorpulvers mit einem Überschuss an Verdünnungsmittel voraus. Für die In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen kann jedoch auf den Einsatz eines störenden Verdünnungsmittels verzichtet werden, wenn man das DRIFT-Spektrum des unbeladenen Katalysators als Hintergrundspektrum verwendet [Dro-2002] und die spektralen Änderungen gering sind; der Katalysator fungiert als sein eigenes Verdünnungsmedium. Die DRIFT-Spektroskopie stellt also eine geeignete Methode dar, mit der sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchungen an Heterogenkatalysatoren unter In-situ-Bedingungen durchgeführt werden können.

Insbesondere bei der Untersuchung von OH-Banden zeolithischer Systeme [Kes-1994] ist die DRIFT-Spektroskopie heute zu einer weit verbreiteten Untersuchungsmethode geworden und ihr Potential bewiesen. Vor diesem Hintergrund eröffnet die DRIFTS eine Möglichkeit den Evolutionsprozess der pulverförmigen Festkörper auf dem Weg zum arbeitenden Katalysator in situ zu verfolgen:



Das Ziel ist weiterhin, über das sich entwickelnde Verständnis zur Struktur-Wirkungsbeziehung, ein Gesamtbild über die Vorgänge auf molekularer Ebene zu erarbeiten. Das Potential der DRIFTS für die Entwicklung einer Präparationsstrategie, die dem rationalen Katalysatordesign Vorschub leistet, kann in den folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- (1) Inwiefern lassen sich die durch qualitative bzw. phänomenologische Beobachtungen erzielten Ergebnisse der Fragestellungen **I.–III.** (s. u.) in einem verständnisfördernden Gesamtkontext bringen? Ist eine sinnvolle Korrelation der mit DRIFTS erfassbaren strukturellen Details mit instationären (Reaktions)-Methoden möglich? - D. h. eine Korrelation mit Mischoxidproben mit

ausgezeichnetem katalytischen Verhalten (z. B. besonders selektiv, unselektiv, aktiv, inaktiv, hohe/kleine Ausbeute etc.).

- (2) Wenn Fragestellung (1) positiv beantwortet werden kann: Lassen sich durch weiterführende Untersuchungen der am Katalysator ablaufenden Adsorptionsprozesse, in-situ, diese ebenfalls in Verbindung mit der Korrelation von mit DRIFTS erfassbaren strukturellen Details und instationären Reaktionsmethoden bringen?
- (3) Wenn Fragestellung (1) negativ beantwortet werden muss: Inwieweit lassen sich durch Untersuchungen der Adsorptionsprozesse/Intermediate am Katalysator mittels DRIFTS indirekt Rückschlüsse auf die verschiedenen Präparationsparameter (vgl. Kap. 4) ziehen bzw. auf die durch Strukturuntersuchungen gewonnen Erkenntnisse (z. B. XRD)?

Vor dem Hintergrund dieser Fragenstellungen wurden mittels der DRIFTS in dieser Arbeit Voruntersuchungen durchgeführt. Das Ziel war das Potential der DRIFTS bzgl. der aufgezählten Aspekte zu eruieren, da diese Methode es erlaubt sowohl strukturelle Änderungen des Festkörpers als auch Vorgänge an der Festkörperoberfläche zu erfassen.

- I. Inwieweit eignet sich die DRIFTS als Methode den Kalzinierungsprozess der Prekursoren zu verfolgen, um weiterführende Einblicke hinsichtlich struktureller Details und deren Dynamik unter Kalzinierungsbedingungen in situ zu gewinnen?
- II. Lassen sich Parametereinflüsse der Präparation (z. B. Metallverhältnis, *pH*-Wert oder Trocknungsmethode (Sprühtrocknung vs. Kristallisation) mit deren morphologischen Einfluss) im Informationsgehalt der DRIFTS-Messungen wiederfinden?
- III. Sind strukturelle Details der komplexen Mischoxidphasen prinzipiell durch einfache Referenzmessungen mit bekannten, definierten, reinen Phasen zu erfassen? Hierzu wurden zunächst MoO_3 , V_2O_5 und WO_3 vermessen und mit

DRIFT-Spektren eigener präparierter Proben in unterschiedlichen Präparationsstadien verglichen.

Erste Ergebnisse zeichnen folgendes Bild ab:

- **Zu I.:** Der Kalzinierungsprozess lässt sich mit der DRIFTS bis 350 °C (max. Temperatur der DRIFTS-Zelle) in-situ verfolgen (Abb. 4-34). Der Prekursor (P-Mo₈V₂O_x bei 50°C unter Stickstoff) zeigt zum frisch kalzinierten Mischoxid-Katalysator signifikante Unterschiede. Durch eine stufenweise Erhöhung der Temperatur wird die Dynamik des Kalziniervorgangs ersichtlich.

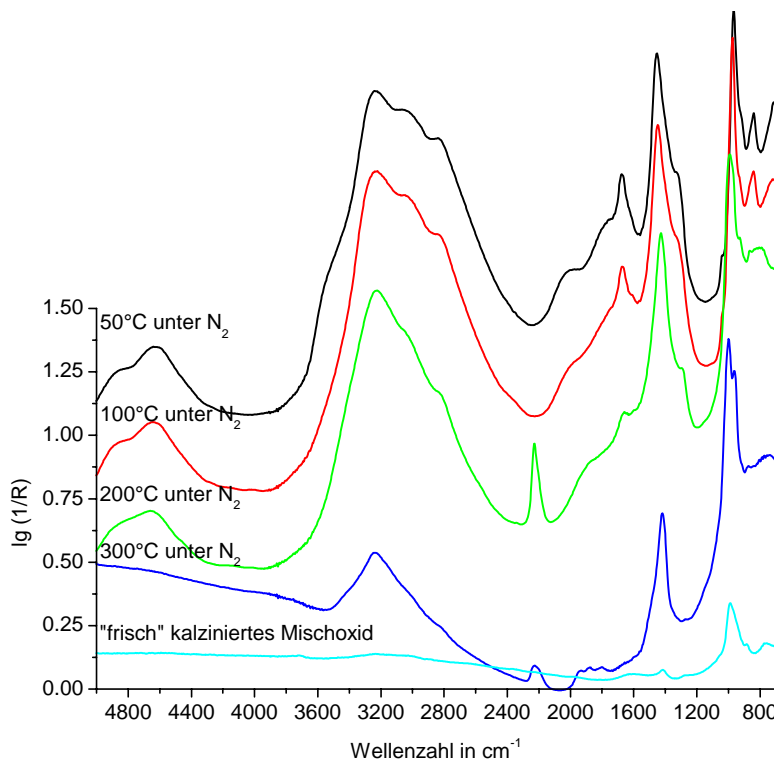


Abb. 4-34 DRIFT-Spektren des Kalzinierungsvorgangs eines Prekursors der formalen Zusammensetzung Mo₈V₂O_x.

- **Zu II.:** Die Einflussparameter Trocknungsmethode, Metallverhältnis und pH-Wert der Präparation machen sich im DRIFT-Spektrum bemerkbar: Abb. 4-35 zeigt den Vergleich eines sprühgetrockneten Prekursors mit einem

kristallisierten. Der vorgestellte Prekursor ist die Vorstufe eines Mischoxids der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$. Dotiert man einer Mo/V-Matrix W zu (vgl. Abb. 4-36), so ergibt sich ein deutlich verändertes Spektrum. Der pH-Wert Einfluss hingegen, macht sich ausschließlich in einer Intensitätsverschiebung der Banden bemerkbar (vgl. Abb. 4-37).

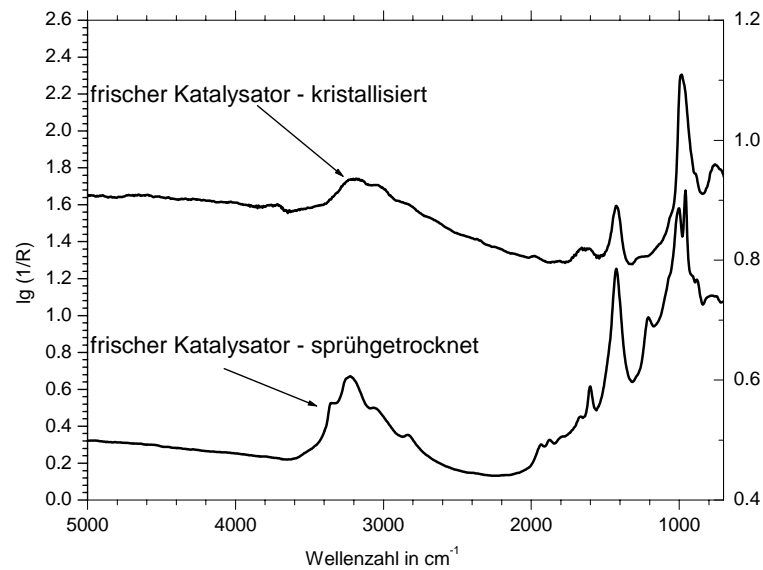


Abb. 4-35 Der Einfluss der Trocknungsmethode auf das resultierende DRIFT-Spektrum am Beispiel des Mischoxids der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$.

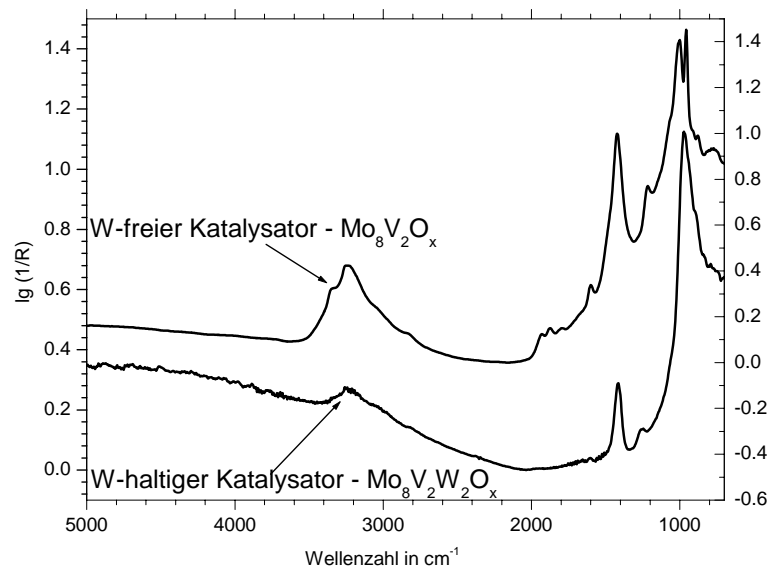


Abb. 4-36 Der Einfluss von zudotiertem W auf die resultierenden DRIFT-Spektren am Beispiel des sprühtrockneten Mischoxids der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ bzw. $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$.

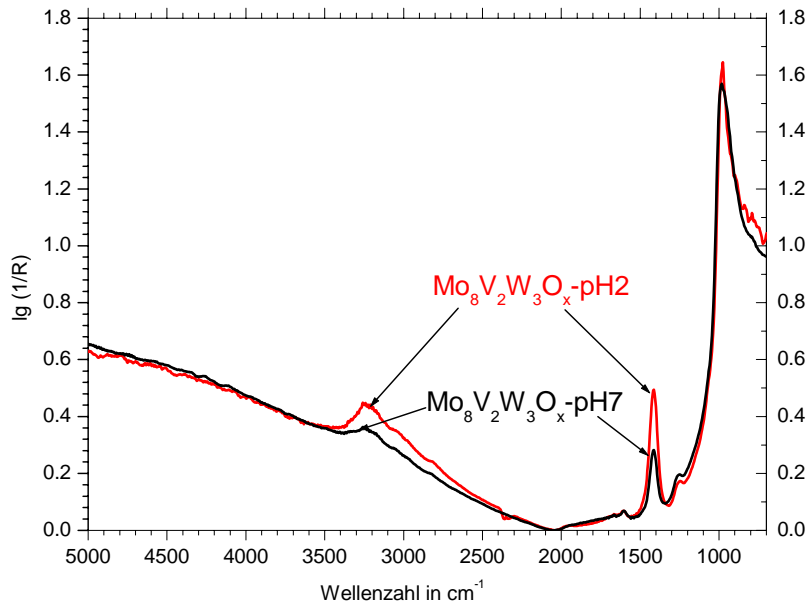


Abb. 4-37 Der Einfluss des pH -Werts der Prekursorenlösung äußert sich in einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse. Banden unterschiedlicher Lage sind nicht auszumachen.

- **Zu III.:** Die Voruntersuchungen haben bisher folgendes Bild gezeichnet: Nur die DRIFT-Spektren der über mechanische Mischung präparierten Mischoxidproben lassen sich durch eine einfache, dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechende, gewichtete Addition der reinen Oxid-Einzelspektren beschreiben (vgl. Abb. 4-38). Erfolgt die Präparation hingegen über die nasschemische Route, so ist diese einfache Art der Beschreibung der DRIFT-Spektren nicht mehr zulässig. Das theoretisch berechnete Spektrum unterscheidet sich von dem des realen Katalysators vollständig (vgl. Abb. 4-39); synergetische Effekte werden sichtbar.

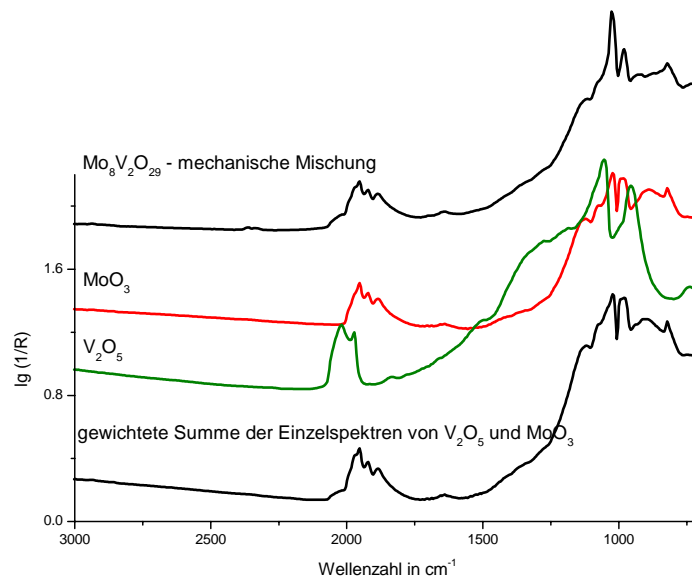


Abb. 4-38 Das DRIFT-Spektrum einer über mechanische Mischung präparierten Mischoxidprobe lässt sich durch eine zur Metallstöchiometrie entsprechende Gewichtung der reinen Einzeloxidspektren simulieren.

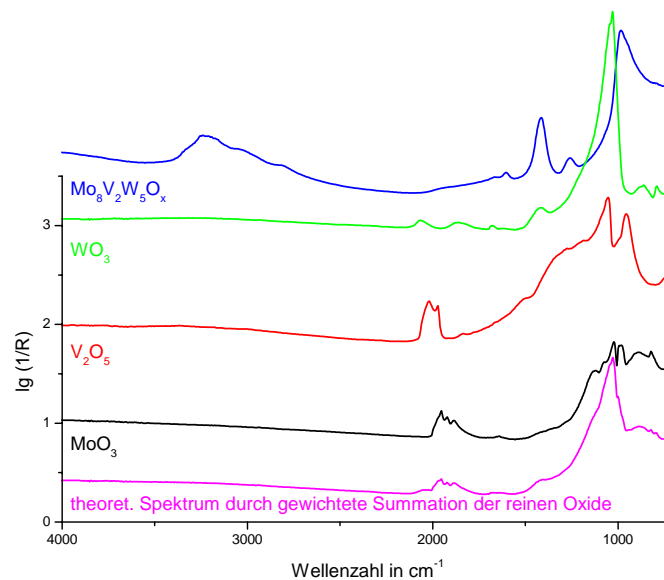


Abb. 4-39 Nasschemisch präparierte Mischoxidproben lassen sich nicht durch einfaches, additives Verhalten bezüglich der DRIFT-Spektren beschreiben.

So wird die Ausbildung neuer Phasen durch die nasschemische Präparation auch über DRIFTS-Untersuchungen bestätigt wie aus Abb. 4-39 ersichtlich wird.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Voruntersuchungen mittels DRIFTS haben gezeigt, dass diese Methode ein breit gefächertes Potential bereithält, um gezielt Fragestellung (s.o.) zum Mischoxidsystem über den Kalziniervorgang hinaus zu beantworten. Diese ersten Ergebnisse sind als Ausgangsbasis für weiterführende Untersuchungen einzustufen. Sie zeigen vielversprechende Anknüpfungspunkte auf, die den Einsatz der DRIFTS als weitere In-situ-Methode sehr flexibel gestalten.

Als nächster Schritt steht eine Zuordnung der Banden an, die es in der Folge erlaubt gezielt Strukturen unter Kalzinierbedingungen und/oder Reaktionsbedingungen zu beobachten. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit in situ aktive (selektive und unselektive) Strukturen über deren Banden lagen zu beobachten bzw. deren Veränderungen mit der Reaktionsperformance des Festkörpers zu korrelieren.

4.5.4 Zusammenfassung: Charakterisierungsergebnisse der Prekursoren

Einfluss der Sprühtrocknung vs. Kristallisation:

Sprühtrocknung führt zu röntgenamorphen Prekursoren, Kristallisation hingegen führt in allen Fällen zu weitestgehend kristallinen Prekursoren. Dieser Befund unterliegt aber dem Einfluss des Mo/V-Verhältnis bzw. einer W-Dotierung. Bei der Mo/V-Variation werden auf der V-reichen Seite teilkristalline Strukturanteile auch bei der Sprühtrocknung generiert. Sofern alle drei Metalle (V, Mo, W) enthalten sind, bilden sich durch Sprühtrocknung vollständig röntgenamorphe Prekursoren.

Sprühgetrocknete Proben zeigen eine deutlich höhere thermische Stabilität bzgl. der Phasenumwandlung von metastabilen Phasen zur thermodynamisch stabileren Form. Dieser Stabilitätsgewinn lässt sich direkt mit der einer verbesserten katalytischen Performance der Mischoxide in Verbindung bringen (TPR-Messungen: vgl. Kap. 7.1).

Einfluss des Mo/V-Verhältnis:

Ab einem Metallverhältnis von ($\text{Mo/V} \leq 2/3$) bilden sich auch bei den sprühgetrockneten Proben teilkristalline Bereiche aus. Die thermische Stabilität der Prekursoren ist eine

Funktion des Metallverhältnisses. Sie durchläuft zwischen 20 und 25 % relativer Vanadium Metallanteil ein Maximum. Dieses kann mit dem Anteil der metastabilen h-MoO₃-Typ Phasen (vgl. Abb. 4-23 und [Mou-2000, Gui-1980]) in Zusammenhang gestellt werden. Mit weiter steigendem V-Anteil bilden sich zusätzlich weitere metastabile Phasen aus, die sich durch ein anderes Zersetzungsverhalten und eine geringere thermische Stabilität auszeichnen. Der stabilitätssteigernde Effekt der Sprühtrocknung bleibt nur bei der h-MoO₃-Typ Phase erhalten. Die Entwicklung der thermischen Stabilität als Funktion des Mo/V-Verhältnis lässt sich auch hier direkt mit einer verbesserten katalytischen Performance der Mischoxide bezüglich der Partialoxidation von Acrolein korrelieren (TPR-Messungen: vgl. Kap. 7.1 in Abb. 7-9). Der Prekursor (S und K) mit dem Metallverhältnis $\text{Mo/V} = 3/1$ ($\text{P-Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{O}_x$) nimmt eine Sonderstellung im Zersetzungsverhalten ein.

Einfluss der W-Dotierung auf das Mo/V-Mischoxidsystem:

Eine W-Dotierung zu einem konstanten Mo/V-Verhältnis zeigt qualitativ keinen Einfluss auf die Prekursorenmorphologie (XRD, REM). Die thermische Stabilität wird bei den sprühgetrockneten und bei den kristallisierten Proben aber deutlich erhöht. Der Effekt einer Erhöhung der thermischen Stabilität durch die Sprühtrocknung bleibt zusätzlich erhalten. Zwischen einem W-Anteil von 20 und 30 % (at.) findet ein deutlicher Sprung in der thermischen Stabilität statt. Unterhalb bzw. oberhalb von diesem Bereich ist der Einfluss einer W-Dotierung gering. Dieser Befund findet sich im katalytischen Verhalten der entsprechenden Mischoxide wieder. Eine Korrelation ist eindeutig (vgl. Kap. 7.2).

Einfluss der pH-Wertvariation der Prekursorenlösung:

Der Einfluss des pH-Werts, der sich auf alle angewendeten Charakterisierungsmethoden (XRD, BET, REM und TPZ) auswirkt folgt einem generellen Trend. Anschaulich gesprochen werden sinkendem pH-Wert die kristallisierten Proben den sprühgetrockneten ähnlicher und vice versa. Somit äußert sich der Einfluss des pH-Wertes bzgl. der Trocknungsmethode entgegengesetzt.

Eine grobe Einteilung ergibt zwei Bereiche, einem sauren $pH = 2$ bis 3 und in einen neutralen $pH = 5$ bis 7. Zwischen diesen beiden Bereichen findet ein Sprung in den Zersetzungseigenschaften der Prekursoren statt.

Bezüglich der thermischen Stabilität der metastabilen Phase(n) ist der pH -Werteinfluss ebenfalls gegenläufig. Sie nimmt bei sprühgetrockneten Proben mit sinkendem pH -Wert ab, bei den kristallisierten Proben zu.

Ergebnis der TPZ-Untersuchungen an den Prekursoren:

>>>Der exotherme Zersetzungsprozess der metastabilen Phasenumwandlung im DTA-Signal der TPZ-Experimente via Thermogravimetrie lässt sich zur Evaluierung der katalytischen Performance a priori verwenden!<<<

4.6 Ergebnisse - Eigenschaften der frischen Mischoxide

Nachdem die Festkörpereigenschaften der Prekursoren im vorangegangenen Kapitel erörtert wurden, wird in diesem Abschnitt auf die frisch kalzinierten Mischoxide in analoger Weise eingegangen. Die Charakterisierung wird anhand von XRD, BET, REM, TEM sowie die thermische Analyse mit TG/DTA-MS besprochen. Der Interessenfokus befindet sich hier auf einer Korrelation der bei den Prekursoren gefundenen Eigenschaften und Trends (als Funktion der Präparationsparameter) mit denen der frischen Mischoxide. D. h., es wird der Frage nachgegangen, ob und welche Präparationsparameter auch nach der Kalzinierung noch eine Relevanz besitzen. Auch ist von Interesse, ob bestimmte Eigenschaften der Prekursoren ihrerseits eine Basis oder Voraussetzung darstellen, die für Charakteristika der frisch kalzinierten Mischoxide verantwortlich sind.

Die Diskussion erfolgt analog dem vorgestellten roten Faden bei der Ergebnisdiskussion zu den Prekursoren: